

# Untersuchungen zur Sauerstoffbereitstellung mit Perowskit-Keramik-Schüttungen in einem Festbett-Reaktor

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Manuel Heidenreich  
aus Gera

Gutachter : Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps

Gutachter : Prof. Dr. rer. nat. Armin Feldhoff

Gutachter : Prof. Dr.-Ing. habil. Olivier Guillon

Tag der Disputation: 01. September 2017

## Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei meinem Mentor und Betreuer Prof. Christian Kaps. Seine Erfahrung, sein multidisziplinäres Wissen und sein fortwährender Drang sich immer weiterzubilden haben mich in den letzten Jahren stark geprägt. Die Art und Weise an bereits Geschriebenem zu feilen dieses an neuralgischen Punkten zu verstärken oder abzuschwächen und dabei immer Contenance zu wahren haben diese Arbeit in der vorliegenden Form ermöglicht. Kein Vorschlag und keine Anregung zur Verbesserung seinerseits waren unzumutbar, immer haben mich seine Ratschläge in meinem Leben zu einem durchweg positiven Ergebnis geführt. Ich bedanke mich ebenfalls bei Prof. Armin Feldhoff und Prof. Olivier Guillon dafür, dass sie sich die Zeit genommen haben die Arbeit zu lesen und zu bewerten.

Ich danke Prof. Andrea Osburg für ihre Unterstützung und die Zeit die sie mir gegeben hat, meine Dissertation erfolgreich zu Ende zu führen.

Der größte Dank gilt meinen Eltern Michael und Carola Heidenreich. Ohne sie gebe es mich nicht und weil sie mein ganzes bisheriges Leben an meiner Seite waren. Sie sind für mich da, wann immer ich sie brauche. Meine Eltern sind der Grund warum ich der bin, der ich jetzt bin. Bei meiner kleinen Schwester, Charlene Heidenreich, bedanke ich mich, weil ich froh bin genau sie als Schwester zu haben und keine Andere.

Ich bedanke mich bei Christin Pönisch, meiner Lebenspartnerin und baldigen Frau. Sie war in der Zeit des Erarbeitens und Schreibens meiner Dissertation immer an meiner Seite. In den richtigen Momenten war sie stark um mich anzuschieben und in anderen zurückhaltend sanft damit mir diese Arbeit überhaupt möglich war.

Ich bedanke mich bei Stephan Partschefeld, weil er mir zu jeder Zeit mit fachlichen Diskussionen und als guter Freund beiseite stand. Wir haben es immer geschafft einen gemeinsamen Konsens zu finden.

Katrin Wohlfarth bin ich zu großem Dank verpflichtet ihre Unterstützung wird mir niemals selbstverständlich werden.

Ich bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe.

„Ohana means family. Family means nobody gets left behind – or forgotten.“  
– Lilo Pelekai, *Lilo & Stitch* (2002)

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielstellung .....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik (Technologien und eingesetzte Materialien) .....</b>	<b>13</b>
2.1	Die kryogene Luftzerlegung – etablierte Technologie zur Sauerstoffabtrennung ....	15
2.2	Sauerstoffseparation mittels Membranen (kontinuierlich arbeitender Reaktor) .....	17
2.3	Sauerstofferzeugung mit Schüttungen (zyklisch arbeitender Reaktor) .....	23
<b>3</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>30</b>
3.1	Chemische Zusammensetzung und strukturelle Aspekte oxidischer Perowskite .....	30
3.2	Reaktionen zum Sauerstoffeinbau und -ausbau (Speicherprozesse) .....	31
3.3	Festbettschüttungen, Partikelgröße und Gasströmung .....	32
3.4	Mechanische Auswirkungen der O <sub>2</sub> -Speicherprozesse in Perowskitkeramiken .....	33
3.5	Das Prinzip der regenerativen Sauerstoffbereitstellung .....	34
<b>4</b>	<b>Auswahl der keramischen Materialien .....</b>	<b>36</b>
4.1	Aspekte zur Auswahl von Perowskit-Systemen .....	36
4.1.1	LSCF-System .....	38
4.1.2	BSCF-System .....	39
4.1.3	SM und CSMF5050 .....	39
4.2	Beziehungen und Systematik der ausgewählten Zusammensetzungen .....	41
<b>5</b>	<b>Präparation der Perowskitkeramiken .....</b>	<b>44</b>
5.1	Aufbereitung der Ausgangsstoffe und Sinterung .....	44
5.1.1	Verfahren der Feinmahlung der Rohstoffe .....	44
5.1.2	Sol-Gel-Verfahren (Pechini-Methode) .....	45
5.2	Herstellungsbedingungen der Proben des LSCF-Systems .....	46
5.3	Herstellungsbedingungen der Proben des BSCF-Systems .....	47
5.4	Herstellungsbedingungen der Proben von SM und CSMF5050 .....	50
<b>6</b>	<b>Methoden der Materialcharakterisierung .....</b>	<b>51</b>
6.1	Röntgendiffraktometrie .....	51
6.2	Atomemissionsspektroskopie .....	52
6.3	Cerimetrische Redoxtitration .....	54

6.4	Bestimmung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit von Perowskit-Scheiben .....	56
6.5	Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Perowskit-Schüttungen .....	57
6.6	Bestimmung des Sauerstoff-Volumenstroms in Reaktorgasen.....	57
6.7	Charakterisierungs-Methode zur Dynamik des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff....	60
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Keramikuntersuchungen .....</b>	<b>62</b>
7.1	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der keramischen Materialien – Einfluss der Präparationsmethode .....	62
7.1.1	Phasenbestand der LSCF-Proben.....	62
7.1.2	Phasenbestand der BSCF-Proben .....	65
7.1.3	Phasenbestand von SM und CSMF5050.....	69
7.2	Charakterisierung der Perowskitkeramiken im Hinblick auf die Verwendung zur Sauerstoffbereitstellung – Phasenbestand und Masseverlust nach O <sub>2</sub> -Ausbau .....	70
7.3	Dynamik des Sauerstoff-Ausbaus der Perowskitkeramiken beim Aufheizen – Messung des erzeugten O <sub>2</sub> -Volumenstromes.....	73
7.3.1	Grundsätzlicher Überblick zu dem Verhalten beim O <sub>2</sub> -Ausbau bis 1000 °C.....	73
7.3.2	O <sub>2</sub> -Ausbaudynamik beim Aufheizen auf verschiedene Temperaturen .....	75
7.4	Vergleiche von cerimetrisch und gravimetrisch bestimmten Werten der mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen und Sauerstoffstöchiometrie der Keramiken vor und nach dem O <sub>2</sub> -Ausbau .....	82
7.5	Einschätzung der untersuchten Perowskitkeramiken für den regenerativen Einsatz in einem Festbett-Reaktor.....	86
7.6	Vergleichende Untersuchungen der ausgewählten Keramik BSCF8020 anhand von drei Herstellervarianten .....	88
7.6.1	Masseverlust beim Sauerstoffausbau .....	88
7.6.2	Mittlere B-Kationen-Oxidationszahlen und Sauerstoffstöchiometrien .....	89
7.6.3	Bestimmung der Dynamik des mehrzyklischen Sauerstoffausbaus und -einbaus .....	91
7.7	Ergänzende Eigenschaften der ausgewählten Keramikvariante BSCF8020(SVT) und deren Partikelschüttung für den Einsatz in einem Festbett-Reaktor.....	97
7.7.1	Chemische Analyse der Kationenstöchiometrie .....	97
7.7.2	Abhängigkeit der O <sub>2</sub> -Ausbaudynamik von der Temperatur.....	97
7.7.3	Spezifische Oberfläche und Schüttdichte von Partikelfractionen .....	98
7.7.4	O <sub>2</sub> -Ausbauverhalten in Abhängigkeit von der Partikelgröße .....	99
7.7.5	Abhängigkeit der O <sub>2</sub> -Ausbaudynamik von der Aufheizgeschwindigkeit .....	101
7.7.6	Spezifische Wärmeleitfähigkeit.....	102



7.7.7	Chemisches Reaktionsverhalten von Schüttungen gegenüber potentiellen Reaktorwerkstoffen .....	104
7.7.8	Langzeitauslagerung von reduzierten Proben an Luft bei verschiedenen Temperaturen .....	107
<b>8</b>	<b>Entwicklung und Auslegung eines gesteuerten Festbettreaktors zur zyklischen Bereitstellung von Sauerstoff .....</b>	<b>112</b>
8.1	Beschreibung eines angestrebten Anwendungsfalls .....	112
8.2	Auslegung und Aufbau der Versuchsanlage mit Hinblick auf den Anwendungsfall .....	113
8.3	Reglerparameter zur Erzeugung eines konstanten O <sub>2</sub> -Volumenstromes .....	115
8.4	Multizyklische Langzeituntersuchungen zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung mit BSCF8020(SVT) (Anwendungsfall) .....	116
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>119</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>125</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>136</b>

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

8YSZ	mit 8 Mol.-% $\text{Y}_2\text{O}_3$ voll stabilisiertes $\text{ZrO}_2$
A	Fläche in $\text{mm}^2$ , $\text{cm}^2$ , $\text{m}^2$
A	Kation auf dem A-Platz einer Struktur
a	Aktivität des betreffenden Redoxpartners
a	Gitterparameter der Elementarzelle in nm
a	Temperaturleitfähigkeit in $\text{mm}^2/\text{s}$
$a^+$	Ladung des monovalenten A-Kations
$\text{ABO}_3$	allgemeine Zusammensetzung der Gruppe der oxidischen Perowskite
AD/DA	Analog-Digital/Digital-Analog
AG	Aktiengesellschaft
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
Argon (4.6)	Argon mit einer Reinheit von 99,996 Vol.-% und einem maximalen Sauerstoffpartialdruck von 6 ppm
AS	Ausgangsstoff/Ausgangsmaterial
ASU	Air Separation Unit
atm	physikalische Atmosphäre in $1 \text{ atm} \triangleq 1,01325 \text{ bar} \triangleq 101325 \text{ Pa}$
B	Kation auf dem B-Platz einer Struktur
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BOC	British Oxygen Company
$b_{\text{ox}}$	Sauerstoffgehalt im oxidierten Zustand
$b_{\text{red}}$	Sauerstoffgehalt im reduzierten Zustand
BSCF	Gruppe der Keramiken des $\text{Ba}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Systems
<u>BSCF8020</u>	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
<u>BSCF2080</u>	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
BTS-Katalysator	Bayer Technology Services-Katalysator
BUW	Bauhaus-Universität Weimar
bzw.	beziehungsweise
$^{\circ}\text{C}$	Temperatur angegeben nach der Celsius-Skala
ca.	circa
CAR	Ceramic Autothermal Recovery (Cyclic Autothermal Recovery)
CCS	Carbon Capture & Sequestration/Storage
CL	Chemical Looping
CLC	Chemical Looping Combustion
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling
$c_p$	spezifische Wärmekapazität in $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$
$c_p$	Druckbeiwert
CSMF	Gruppe der Keramiken des $\text{Ca}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Systems
<u>CSMF5050</u>	$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
$c_w$	Strömungswiderstandskoeffizient
D	Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2/\text{s}$
d	Dicke einer geometrisch bestimmten Probe z. B. Tablette in mm
d	Netzebenenabstand in nm
$d_h$	hydraulischer Durchmesser in mm, cm, m
$\delta$	Vakanzenkonzentration
$\delta_{\text{hoch}}$	Vakanzenkonzentration in sauerstoffreicher Atmosphäre

$\delta_{\text{niedrig}}$	Vakanzenkonzentration in sauerstoffarmer Atmosphäre
$\Delta\delta$	Änderung der Vakanzenkonzentration, Sauerstoffstöchiometrie- änderung bzw. Sauerstoffaustauschkapazität
DDR-Typ	Zeolith mit Deca-Dodecasil Rhombohedral Struktur (deca $\triangleq$ zehn, dodeca $\triangleq$ zwölf, sil $\triangleq$ Si, rhombohedral $\triangleq$ a=b=c und $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ )
DD3R	Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral
$\emptyset$	Durchschnitt
E	Elektrodenpotential in mV, V
$E^0$	Standardelektrodenpotential in mV, V
EAN	Enriched Air Nitrox
$\varepsilon$	Lückengrad
EOX	extrahierbare organisch gebundene Halogene
F	Faraday-Konstante $\triangleq 96485,35 \text{ C/mol (J/(V}\cdot\text{mol))}$
f	fluid, flüssig (Aggregatzustand)
f	Frequenz in Hz
FB	Feedback(-Regelung)
FF	Feed-forward(-Regelung)
$F_{\text{st}}$	Strömungskraft
$F_w$	Strömungswiderstand
GMR	Giant magnetoresistance
g	gaseous, gasförmig (Aggregatzustand)
ggf.	gegebenenfalls
H	Höhe geometrisch in mm, cm, m
hex.	hexagonales Kristallsystem [1]
HT	Hochtemperatur
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
I/O	Input-Output (Eingabe-Ausgabe)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
ITM	Ion Transport Membrane
K	Temperatur/Temperaturänderung angegeben nach der Kelvin-Skala
K/min	Aufheizgeschwindigkeit
$k^q$	effektive Sauerstoffaustauschgeschwindigkeits-Konstante
Kfz	Kraftfahrzeug
kub.	kubisches Kristallsystem [1]
kWth	Kilowatt thermische Leistung $\triangleq$ Wärmeleistung
$\lambda$	Luftzahl
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit in W/m·K
$\lambda$	Wellenlänge in m
$\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1}$	Wellenlänge der Kupfer K $\alpha$ 1 Röntgenstrahlung
L	geometrische Länge in nm, $\mu\text{m}$ , mm, m
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LTA-Typ	Linde Typ A Zeolith $\triangleq$ NaA Zeolith
LSCF	Gruppe der Keramiken des $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Systems

<u>LSCF5840</u>	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
<u>LSCF3860</u>	$\text{La}_{0,38}\text{Sr}_{0,60}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
<u>LSCF1880</u>	$\text{La}_{0,18}\text{Sr}_{0,80}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
MFC	Mass-Flow-Controller
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductors/Conduction
m	Masse in mg, g, kg, Mt
$\Delta m/m_0$	Masseänderung in %
M	molare Masse der Verbindung in g/mol
$M_{\text{ABO}_{3-\delta} \text{ red}}$	molare Masse der reduzierten Form des Perowskits in g/mol
$M_{\text{ABO}_{3-\delta} \text{ ox}}$	molare Masse der reduzierten Form des Perowskits in g/mol
max.	maximal
$\text{Me}^{m+}$	metallisches Kation mit m positiven Ladungen ( $m = 1, 2, 3, 4$ )
$\mu$	dynamische Viskosität
N	Normzustand siehe SATP-Bedingungen
$N_A$	Avogadro-Konstante $\triangleq 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol
NaA Zeolith	Natrium-Aluminat Zeolith $\triangleq$ LTA-Typ
$n_B$	Ladungsmenge $\triangleq$ Redoxäquivalent
v	kinematische Zähigkeit
O	gesamte Oberfläche aller Partikel der Schüttungsmenge
O	Sauerstoff
OTM	Oxygen Transport Membrane
Oxyfuel	Verbrennung mit „reinem“ Sauerstoff beigemischt in ein rezykliertes stickstoffarmes Rauchgas
Oxycoal	Abwandlung des Oxyfuel auf Kohlefeuerungen
P	Leistung in W, kW, MW
p	Druck in Pa, atm, bar
$\Delta p$	Druckänderung/Druckverlust in Pa, atm, bar
p. a.	pro analysi (für die Analyse)
PDF	Powder Diffraction File
PID	Proportional-Integral-Differential
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck in ppm, bar, Vol.-%
ppb	parts per billion $\triangleq$ Teile von einer Milliarde
ppm	parts per million $\triangleq$ Teile von einer Million
(V)PSA	(Vacuum)Pressure Swing Adsorption
$\psi$	Widerstandsbeiwert
R	universelle Gaskonstante $\triangleq 8,31467 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
R	elektrischer Widerstand in $\Omega$
$R'$	spezifischer Widerstand in $\Omega/\text{m}$
Re	Reynolds-Zahl
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rho.	orthorhombisches Kristallsystem [1]
$\rho$	mittlere Dichte z. B. einer Gasspezies in $\text{g}/\text{cm}^3$ , $\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_{\text{Rein}}$	Reindichte in $\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{Roh}}$	Rohdichte einer geometrisch bestimmten Probe z. B. Tablette in $\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{Schütt}}$	Schüttdichte in $\text{g}/\text{cm}^3$
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

s	solid, fest (Aggregatzustand)
SATP $\triangleq$ N	Standard ambient temperature and pressure (25 °C, 1 bar) $\triangleq$ Normzustand
SM	SrMnO <sub>3</sub>
STA	simultane Thermoanalyse
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
STP	Standard temperature and pressure (0 °C, 1 bar)
SVT	Sommer-Verfahrenstechnik GmbH
T	Temperatur in °C, K
$\Delta T$	Temperaturänderung in K
$\theta$	Glanzwinkel
TC	Total Carbon
TG	Thermogravimetrie
TI	Treibacher Industrie AG
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
TOX	Total Organic Halogens
trig.	trigonales Kristallsystem [1]
TWB	Temperaturwechselbeständigkeit
TWC	Three-Way-Catalyst bzw. Three-way catalytic converter
U	Spannung in mV, V
u. U.	unter Umständen
UV	ultraviolett
V	Volumen in ml, cm <sup>3</sup> , l, m <sup>3</sup>
$\dot{v}$	Volumenstrom ml/min, l/min, l/h
v.l.n.r.	von links nach rechts
v.r.n.l.	von rechts nach links
w	mittlere Geschwindigkeit im leeren Reaktor in m/s
w <sub>K</sub>	mittlere Strömungsgeschwindigkeit in m/s
XRD	X-Ray Diffraction
z <sub>e</sub>	Anzahl der übertragenen Elektronen
Zeit	sec $\triangleq$ Sekunde, min $\triangleq$ Minute, h $\triangleq$ Stunde, d $\triangleq$ Tag, a $\triangleq$ Jahr

# 1 Motivation und Zielstellung

Der Sauerstoff ist das essentielle Gas zur Erhaltung des Lebens auf dieser Erde. Ohne Sauerstoff und dessen spezifische Eigenschaften wäre kein höher entwickeltes Individuum in der Lage den lebenswichtigen Vorgang der Atmung durchzuführen. Vom chemischen Standpunkt aus gesehen ist die Atmung der überwiegenden Anzahl von Lebewesen auf diesem Planeten einer Reoxidation gleichzusetzen. Sie beruht häufig auf der reversiblen Anlagerung von Sauerstoff am Eisen des Hämoglobins oder Hämerythrins im Blut. In der bisherigen natürlichen Evolution hat sich diese Anbindung als am leistungsfähigsten für Organismen der gemäßigten Temperaturzonen erwiesen.

Im technischen Sinn benötigt jeder Verbrennungsprozess Sauerstoff. Dabei ist es verhältnismäßig egal, ob diese Oxidationsreaktionen zur Umwandlung von Energieträgern in Strom, Wärme oder zu Transportzwecken genutzt werden. Als größte Vertreter für Verbrennungsprozesse können Energiekraftwerke oder Rohröfen zur Zementklinker-Herstellung genannt werden. Kleinere Anwendungen mit hoher Stückzahl sind als Blockheizkraftwerke oder Verbrennungsmotoren in der Automobilindustrie zu finden. Es ist bei all diesen Verfahren möglich, durch Anreicherung der Umgebungsluft mit technischem Sauerstoff, den Wirkungsgrad zu steigern [2; 3] oder einen verbesserten Abbrand des Brennstoffes zu erreichen [4].

Der technisch hergestellte Sauerstoff findet ebenfalls Einsatz beim Schweißen, da hiermit im Vergleich zur Luft als Verbrennungsatmosphäre deutlich höhere Temperaturen entstehen ( $\approx 3000\text{ K}$ ). In Raketentriebwerken wird technischer Sauerstoff mitgeführt, um die Verbrennung im Vakuum realisieren zu können.

Einen Großteil des technischen Sauerstoffs ( $60\text{ \%}^1$ ) benötigt die Stahlherstellung [5]. Durch das „Frischen“ wird mit Hilfe des Einblasens von Sauerstoff dem Eisen weitgehend Kohlenstoff und Schwefel entzogen.

In der chemischen Industrie werden weitere  $25\text{ \%}$  des technisch hergestellten  $\text{O}_2$  verbraucht. Ein typisches Beispiel ist die Bildung des einfachsten Epoxids (Ethylenoxid) als Zwischenprodukt [6].

Eine weitere signifikante Verwendung dient der Reinigung von Trinkwasser als Alternative zu Chlor oder der energieintensiven UV-Entkeimung. Dafür wird aus dem technischen  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  das Wasserstoffperoxid erzeugt.

Der medizinische Bereich benötigt ebenfalls große Mengen an technisch hergestelltem Sauerstoff, um Gasmischungen mit unterschiedlichsten Zusammensetzungen zu erzeugen. Für die Narkotisierung werden verschiedene  $\text{O}_2$ -Gehalte ( $30$  bis  $99,99\text{ Vol.-%}$ ) genutzt.

Das künstlich hergestellte Gasgemisch Nitrox (Enriched Air Nitrox, EAN) wird als angereicherte Luft für die Beatmung bei Tauchgängen verwendet. Diese Gasmischung enthält zumeist Sauerstoffgehalte von  $28$  bis  $40\text{ Vol.-%}$  und bietet die Möglichkeit zur Minimierung des Risikos einer Dekompressionskrankheit [7].

Bei der unterstützenden Beatmung von Patienten mit Hypoxie, Höhenkrankheiten oder Lungenleiden wird entweder mit relativ mobilen Einheiten die Umgebungsluft um  $2$  bis  $3\text{ Vol.-%}$  an  $\text{O}_2$  angereichert oder wie bei der Narkotisierung gearbeitet. Der  $\text{O}_2$ , als das Gas mit der größten technischen Relevanz, umfasste 2005 eine Weltproduktionsmenge von  $100\text{ Mt/a}$  [5]. Bis heute ist die Gesamtproduktion auf  $200\text{ Mt/a}$  angewachsen. Kein anderes Gas wird in solchen Mengen zur Nutzung in technischen Prozessen benötigt.

---

<sup>1</sup> Alle prozentualen Angaben die in dieser Arbeit mit der Einheit  $\text{\%}$  versehen sind, sind als Masseprozent gemeint. Falls eine andere Bezugsgröße zur Relativierung genutzt, wurde werden diese prozentualen Anteile gesondert gekennzeichnet (z. B.  $\text{Vol.-%}$  oder  $\text{Mol.-%}$ ).

Für die Produktion gibt es verschiedene Verfahren, wobei die meisten auf die Abtrennung des  $O_2$  aus der Umgebungsluft setzen. Nur wenige nutzen chemische Reaktionen bei denen  $O_2$  abgegeben wird. Als Beispiel wäre hier die Notfallbeatmung in Flugzeugen zu nennen, bei der Sauerstoffkerzen (chemische  $O_2$ -Generatoren) zum Einsatz kommen. Diese nutzen in der Regel Natriumchlorat ( $NaClO_3$ ), welches in einer Reaktion mit Fe reinen  $O_2$  freisetzt.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist das immer größer werdende Erfordernis, den  $O_2$  als technisches Gas mit hoher Reinheit zur Verfügung stellen zu können. Sauerstoff ist das essentielle Gas (dominante Oxidationsmittel) für Oxidationsvorgänge auf der Erde.

Für große Mengen, mit mittlerer bis hoher Reinheit, sind etablierte Verfahren vorhanden. Um reinen Sauerstoff d. h. völlig frei von Verunreinigungen, zu erzeugen stehen bisher weder große Verfahren noch reversibel arbeitenden Methoden zur Verfügung.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein regeneratives Verfahren und die dazu nötigen Materialien zu charakterisieren, bei dem  $O_2$  aus der Umgebungsluft abgetrennt und anschließend für einen technischen Anwendungsfall elektrolytisch rein zur Verfügung gestellt werden kann.

Alle bisher etablierten Verfahren beruhen auf verhältnismäßig einfachen, grundlegenden chemischen Reaktionen oder physikalischen Prozessen. Die Umsetzung dieser zur technischen Nutzung benötigt häufig ein relativ hohes Maß an Peripherie. Mit der Summe an Bauteilen und Baugruppen steigt gleichweg der verfahrenstechnische Aufwand für den Betrieb der Anlagen zur  $O_2$ -Bereitstellung. Aus diesem Grund sind diese Anlagen in der Regel erst ab vergleichsweise großen Produktionsmengen wirtschaftlich. Für Nutzer von Kleinstmengen gibt es derzeit keine Alternative zur Verwendung von aufwendig gereinigtem  $O_2$  aus komprimiertem Volumen (Flaschengas). Dieser ist zwar funktionell, beruht aber fast immer auf der Abtrennung aus der Umgebungsluft mittels riesiger kryogener Anlagen (mehrere Fußballfelder). Da diese nicht mobil sind, muss der  $O_2$  immer an den Ort seiner Nutzung transportiert werden. Dieser Transport erzeugt zusätzliche Kosten und könnte umwelttechnisch besser gelöst sein, weil Sauerstoff in der Umgebungsluft grundsätzlich allgegenwärtig ist.

In dieser Arbeit wird angestrebt die  $O_2$ -Abtrennung durch ein keramisches Schüttgut über einen regenerativen Prozess, zu erforschen und zu realisieren. Der so erzeugte  $O_2$  soll dann direkt einer ausgewählten Anwendung zur Verfügung gestellt werden.

Die nötigen Randparameter für die Untersuchungen dieser Arbeit werden direkt aus dem angestrebten Anwendungsfall übernommen, bei dem hochreiner Sauerstoff benötigt wird. Der  $O_2$  aus den keramischen Materialien soll bei kommerziellen Geräten mit Flammendetektor zur Elementanalyse (C, H, N, S) und zur vollständigen Bereinigung des Probenraumes von allen aufoxidierbaren Bestandteilen ( $CO$ ,  $NO_x$ ,  $C_xH_y$  usw.) zum Einsatz kommen.

Bisher wird dazu  $O_2$  aus komprimiertem Volumen mit der höchstmöglichen technischen Reinheit aufwendig zu dosiert. Die Umgebungsluft als  $O_2$ -Träger kann aufgrund einer Vielzahl enthaltener, unbenötigter Gasspezies nicht direkt beigemischt werden. Besonders in Industriegebieten, als typischen Aufstellungsort für solche Analysatoren, enthält die Umgebungsluft häufig hohe Konzentrationen an Verunreinigungen. Die Mengen dieser Belastungen fallen bereits deutlich in den Messbereich der Analysegeräte und stellen sich problematisch bei der Zuordnung der Messwerte dar.

Genau an der Problematik, die Umgebungsluft als  $O_2$ -Lieferant für sauberen Sauerstoff zugänglich zu machen, setzt diese Arbeit an. Damit wären sowohl die kryogene

Abtrennung, der Transport und die Dosieranlagen des Sauerstoffs für diesen Zweck überflüssig. Durch die 100 %ige Selektivität hinsichtlich des Sauerstoffs bieten die Perowskite als oxidische Keramiken die Möglichkeit,  $O_2$  elektrolytisch rein bereitzustellen.

Dazu sollen vielversprechende keramische Zusammensetzungen aus der Literatur gefiltert und anschließend selbst präpariert werden. Industriell hergestellte Materialien sollen zusätzlich mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Diese Keramiken sollen durch diese Arbeit anschließend hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit im reversiblen  $O_2$ -Ausbau und -Einbau einschätzbar werden.

Zur Charakterisierung der  $O_2$ -Speicherfähigkeit wird angestrebt, neben der althergebrachten gravimetrischen Bestimmung aus beladener und entladener Masse eine volumetrische Bestimmung zu nutzen. Diese soll die quantitative Beobachtung der  $O_2$ -Abgabe oder -Aufnahme unmittelbar über den gesamten Zeitraum realisieren.

Damit wird die Möglichkeit geschaffen die Materialien in Bezug auf ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen zu spezifizieren. Gleichzeitig sollen nach diesen Untersuchungen Aussagen getroffen werden, welche Temperaturen im Betrieb notwendig sind und in wie weit sich die einzelnen Zusammensetzungen unterschiedlich verhalten.

Die Materialien sollen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung im Ausgangszustand untersucht und der Vergleich gezogen werden, ob sich deren Struktur durch die  $O_2$ -Abgabe verändern.

Ziel ist es, aus der vorausgewählten Gruppe von Materialien, eine passende Keramik für den genannten Anwendungsfall herauszufiltern. Diese soll anschließend als Schüttung darauf hin erforscht werden, welche Partikelfraktion für die Einsatzbedingungen des Anwendungsfalls geeignet ist. Dazu sollen weitere Materialparameter bestimmt werden, die für den verfahrenstechnischen Einsatz von Interesse sind.

Mit dem Wissen aus diesen grundlegenden Untersuchungen soll eine Versuchsanlage aufgebaut werden, welche den  $O_2$ -Ausbau gezielt vergleichmäßig. Das heißt, aus einem bisher bekanntermaßen eher kurzen, starken, peakartigen Sauerstoffausbau, welcher anschließend „dahinsiechend“ exponentiell abflacht, soll ein möglichst gleichmäßiger Volumenstrom über einen Zeitraum von mehreren Minuten erzeugt werden.

Um dies zu erreichen, sind Kriterien zu erarbeiten, welche die keramische Zusammensetzung unter den gegebenen Randparametern leisten kann.

Des Weiteren wird als Ziel gesetzt, dass die Versuchsanlage multizyklische gleichmäßige Sauerstofferzeugung mit anschließender Wiederbeladung der keramischen Schüttung autonom durchführen kann.

Aus diesen Erfahrungen sollen Aussagen zur Langzeitbeständigkeit des keramischen Materials ableitbar werden.



## 2 Stand der Technik (Technologien und eingesetzte Materialien)

Bis zum Ende des 19ten Jahrhunderts wurde Sauerstoff hauptsächlich durch chemische Methoden hergestellt.

Die Elektrolyse von Wasser zur Gewinnung von  $H_2$  und  $O_2$  ist eines der ältesten elektrochemischen Verfahren. Durch die industrielle Revolution und ganz besonders durch die Eisen- und Stahlproduktion wurden immer größere Mengen an  $O_2$  nötig.

Bereits 1785 hat Lavoisier die Spaltung von Wasser in seine Elemente untersucht [8]. Die technische Nutzung der Elektrolyse von Wasser begann 1902. Die Wasserelektrolyse ist aber nur dann konkurrenzfähig, wenn der dazu nötige Strom sehr kostengünstig oder aus regenerativen Energiequellen zur Verfügung gestellt werden kann. Der Vorteil von Elektrolyseanlagen ist die flexible Größenskalierung sowie der relativ einfache Betrieb. In Abhängigkeit der verwendeten Elektroden sowie dem Elektrolytwiderstand sind bei einem Elektrolyseur mindestens 1,23 V (typisch: 1,67 bis 2,23 V) und die entsprechenden Stromstärken notwendig. Bisherige Anlagen verwenden unter anderem Asbest oder NiO als Separatoren. Für die Wasserelektrolyse sind drei verschiedene Verfahrenskonzepte bekannt. Sie lassen sich einteilen in:

- (a) Alkalische Elektrolyse,
- (b) Membranelektrolyse,
- (c) Hochtemperaturelektrolyse.

Der prinzipielle Aufbau von Elektroden und Elektrolyten ist in Abbildung 1 dargestellt.

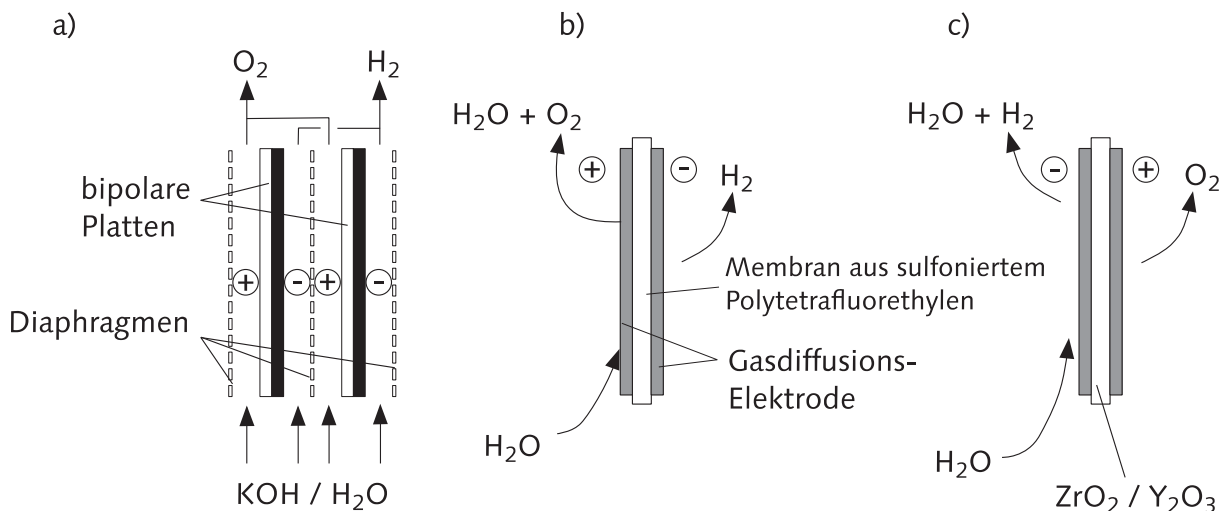


Abbildung 1: Verfahrenstechnische Varianten der Wasserelektrolyse; a) alkalische Elektrolyse mit KOH-Elektrolyt, b) Membranelektrolyse mit polymerem Festelektrolyt, c) Hochtemperaturelektrolyse mit keramischem Elektrolyt [8]

Zu diesen  $H_2O$ -Elektrolyseuren wurden ab den 1980er Jahren verschiedene Forschungsvorhaben durchgeführt, welche aber immer hauptsächlich die  $H_2$ -Produktion im Fokus hatten [9–18].

In einem aktuellen Forschungsvorhaben wird ein neuer Elektrolyseur entwickelt [19]. Mit diesem wird verstärkt darauf eingegangen, dass bei der Elektrolyse ebenfalls  $O_2$  entsteht und dieser anschließend mannigfaltig verwendet werden kann. Hierbei steht zur  $H_2O$ -Elektrolyse nach wie vor das Problem des Wirkungsgradverlustes und dessen



Schwefelsäure, welche einen geschulten Umgang und eine deutliche Steigerung des Sicherheitskonzeptes im standardisierten Betrieb erfordert.

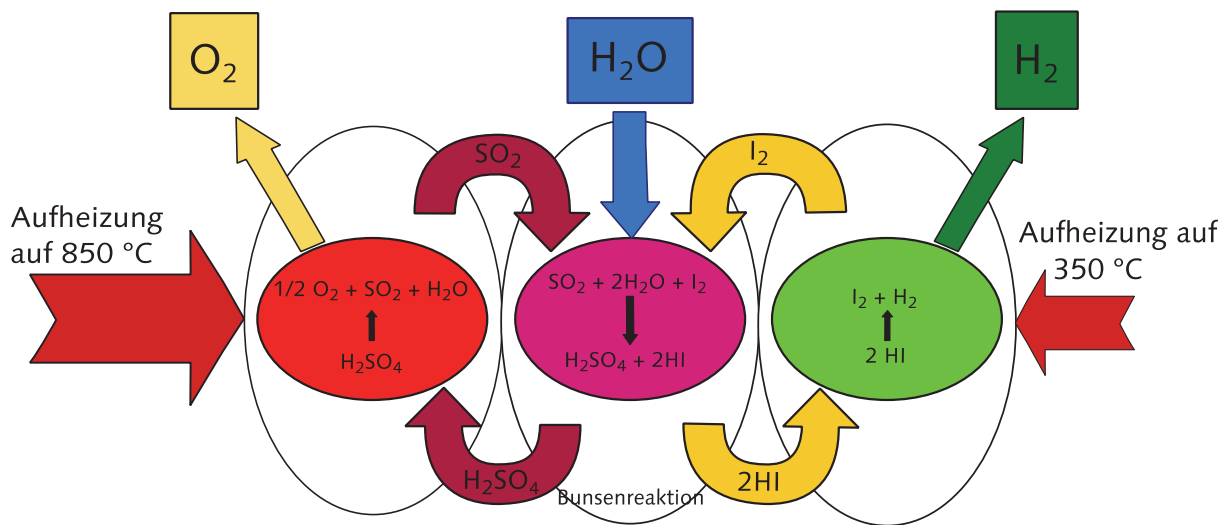


Abbildung 3: Der Schwefelsäure-Iod-Prozess aus [30; 31]

## 2.1 Die kryogene Luftzerlegung – etablierte Technologie zur Sauerstoffabtrennung

Nicht alle Gase lassen sich bei Raumtemperatur allein durch Zuhilfenahme erhöhter Drücke verflüssigen. Bereits 1823 haben sowohl Perkins als auch Faraday erfolglos versucht, Luft mit Drücken über 1000 bar zu verflüssigen.

Bis 1845 gelang es Faraday mit gleichzeitiger Druckerhöhung und Temperaturniedrigung viele, zu der Zeit, bekannte Gase zu separieren. Der  $\text{O}_2$  gehörte nicht dazu. Auch die Untersuchungen von Natterer um 1854 mit Druckerhöhung auf enorme 3600 bar führten nicht zu einer vollständigen Luftzerlegung. 1863 zeigte Andrews, mit Messungen am Beispiel des  $\text{CO}_2$ , den kritischen Zustand von Gasen<sup>2</sup>. Dewar erreichte etwa um die gleiche Zeit mit festem  $\text{N}_2$  Temperaturen um - 225 °C [32].

Durch Carl von Linde wurde der erste Luftverflüssiger entwickelt, welcher nach dem Joule-Thompson-Effekt<sup>3</sup> die Ausdehnung von komprimierten Gasen zur Kälteerzeugung ausnutzte. Das Linde-Prinzip nutzt die unterschiedlichen Siede- und Kondensations-temperaturen bei hohem Druck, um die Gase voneinander abzutrennen.

Von Linde gilt zusätzlich als der Erfinder der in Abbildung 4 dargestellten Rektifikation zur Luftzerlegung [32], was einer kaskadischen Erweiterung von einer einfachen zu einer multiplen Destillation entspricht. Da Gase grundsätzlich sehr niedrige Siedepunkte haben, ist es nötig entsprechend viel Energie zur Herabkühlung aufzuwenden [33].

Eine Weiterentwicklung ist der von Georges Claude<sup>4</sup> entwickelte Claude Prozess, welcher noch heute die Grundlage für moderne Kältschränke darstellt.

<sup>2</sup> Im Allgemeinen haben die Moleküle in Gasen den größten Abstand zueinander. In Flüssigkeiten ist der jeweilige Molekül- oder Atomabstand schon deutlich kleiner und in Festkörper relativ dazu am kleinsten. Das bedeutet für den kritischen Zustand von Gasen, dass die Moleküle des betreffenden Gases auf einen Abstand komprimiert worden sind, als würden sie als Flüssigkeit vorliegen. Das Gas ist in diesem Zustand nicht mehr von einer Flüssigkeit unterscheidbar.

<sup>3</sup> Der Effekt beschreibt die Exothermie von Stoffen beim Komprimieren und die umgekehrte Endothermie beim Expandieren.

<sup>4</sup> Gründer von Air Liquide S.A.

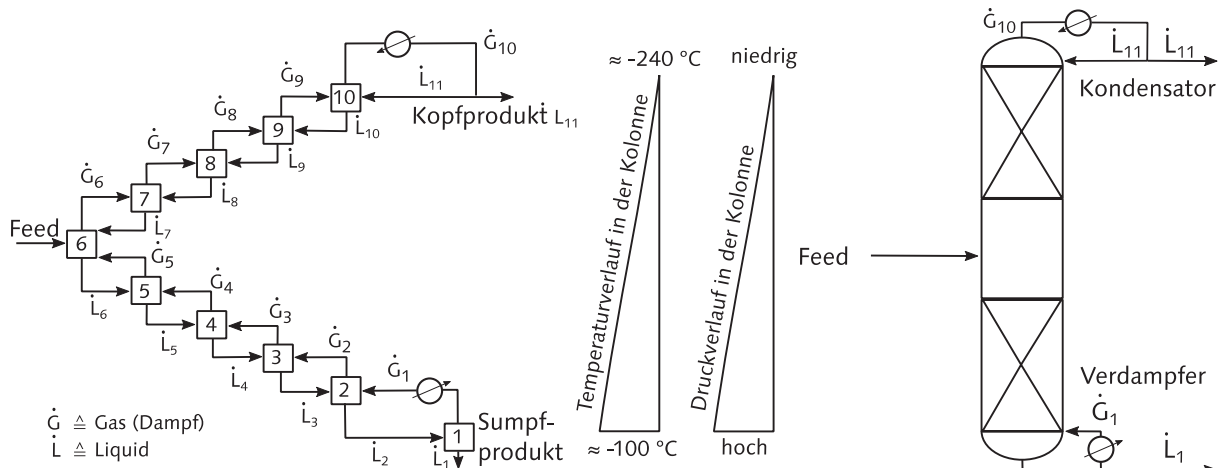


Abbildung 4: Ersatzschaltbild der Rektifikation [34]

Eine solche Luftzerlegungsanlage (ASU = Air Separation Unit), wie sie in Abbildung 5 dargestellt ist, benötigt verschiedenste verfahrenstechnische Komponenten. An jeder dieser Komponenten sind ingenieurtechnische Optimierungen vorgenommen worden, um den Wirkungsgrad der Gesamtanlage immer weiter zu erhöhen. Erneute Steigerungen sind nur in geringem Maße zu erwarten und diese auch nur mit sehr hohem verfahrenstechnischem Aufwand [35].

Die kryogenen Luftzerlegungsanlagen produzieren in der Regel  $O_2$  mit einer Reinheit von mindestens 99,5 Vol.-%. Sie sind in der Lage,  $O_2$  bis zu einer Reinheit von 99,999 Vol.-% zu erzeugen, doch sinkt die Effizienz bereits ab 97,5 Vol.-% deutlich. Durch alle getätigten Optimierungsmaßnahmen konnten, insbesondere für große Anlagen, immer wieder Senkungen der  $O_2$ -Produktionskosten realisiert werden, obwohl das Prinzip bereits über ein Jahrhundert genutzt wird. Die Größe der Anlagen ist dabei stetig gewachsen. Während in den 1960er Jahren maximal 200 t/d produziert werden konnten, waren es in den 1980er Jahren bereits 2000 t/d.

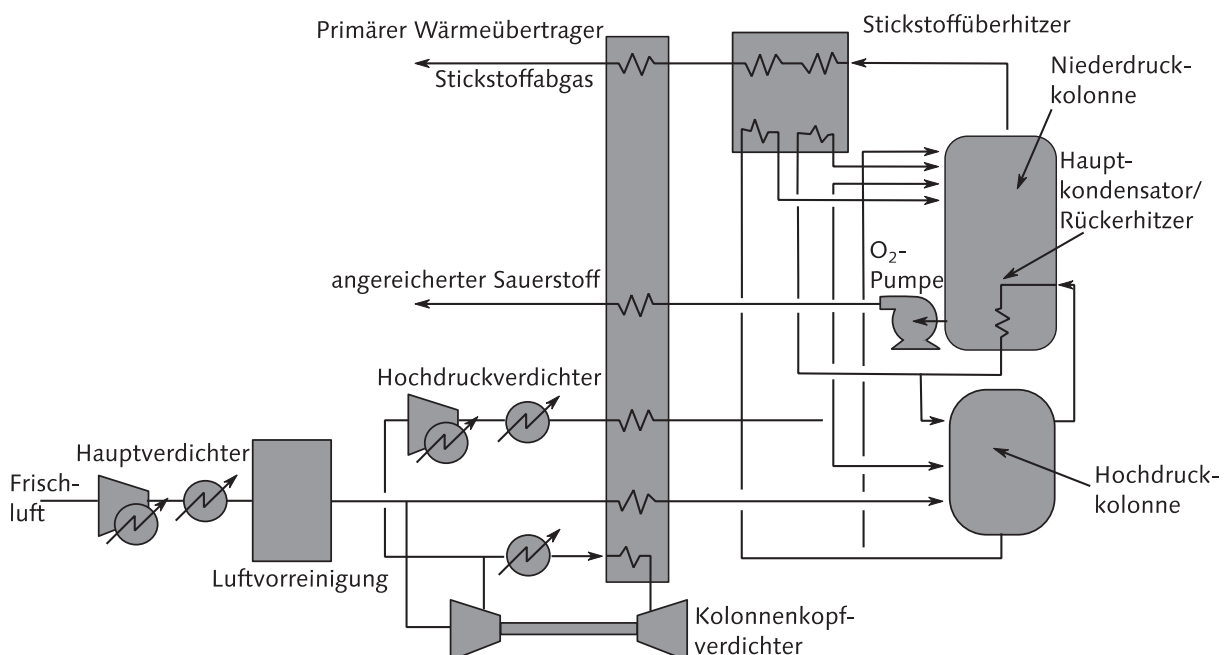


Abbildung 5: Kryogene Luftzerlegungsanlage mit Hoch- und Niederdruckkolonne [36]

Heutige Großanlagen sind in der Lage 5000 t/d abzutrennen (99,5 Vol.-% Reinheit) [36]. Die kryogenen Luftzerlegungsanlagen werden mittlerweile ausschließlich im großen Maßstab ( $> 1000 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2/\text{h}$ ) betrieben, da bei kleineren Produktionsmengen Druckwechseladsorptions-Anlagen wirtschaftlich günstiger sind [37].

In zukünftig angestrebten Prozessen wie dem Oxyfuel<sup>5</sup> oder dem Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) gehört die kryogene Luftzerlegung zu den hauptsächlichen Unsicherheitsquellen hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Kosten. Durch die Integration der Luftzerlegung sind diese Verfahren in jedem Fall aufwendiger. Infolge der erhöhten Komplexität, ist die Reaktionszeit auf Veränderung der geforderten Leistungszustände komplizierter und der Wartungsaufwand dieser Gesamtanlagen steigt.

## 2.2 Sauerstoffseparation mittels Membranen (kontinuierlich arbeitender Reaktor)

### Polymere Membranen

Die ersten Aufzeichnungen von Experimenten zum Gastransport durch polymere Membranen wurden von Graham durchgeführt und Lord Rayleigh belegte die unterschiedliche Permeation von  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Ar in Kautschuk [38]. Wie in Abbildung 6 gezeigt, diffundiert grundsätzlich jede Gasspezies mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

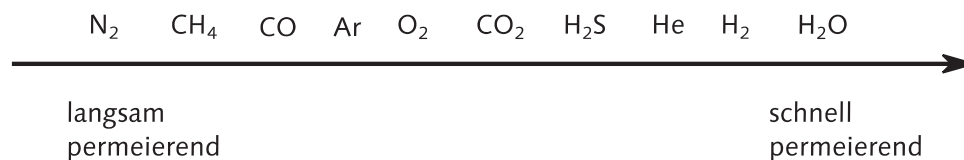


Abbildung 6: Permeationsraten verschiedener Gase [34]

Es ist bekannt, dass verschiedene Polymere eine erhöhte Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff haben [39; 40]. Bei Autoreifen z. B. wird relativ reiner Stickstoff als „Reifengas“ verkauft, weil die 21 Vol.-%  $\text{O}_2$  der Luft schneller aus dem Reifen über den synthetischen Kautschuk entweichen als die etwas größeren Moleküle des  $\text{N}_2$ . Aus diesem Grund werden Kunststoff-Membranen hinsichtlich der gewünschten Anforderungen in zwei völlig gegensätzliche Richtungen entwickelt.

Zum einen sollen sie möglichst hohe Durchlässigkeit gegenüber  $\text{O}_2$  bieten, um z. B. die Sauerstoffversorgung der Hornhaut beim Tragen von Kontaktlinsen zu gewährleisten [41; 42] oder die Hautheilung unter Wundverbänden zu verbessern [43]. Zum anderen sollen die polymeren Membranen eine möglichst hohe Barriere-Wirkung gegenüber dem  $\text{O}_2$  erzeugen. Besonders auf dem Nahrungsmittelsektor ist es wichtig, Atmosphären mit niedrigem  $\text{O}_2$ -Gehalt ( $\approx 98 \text{ Vol.-% N}_2$ ) gewährleisten zu können, um verderbliche Ware lange lager- oder transportfähig zu machen [44; 45]. Bei einigen Lebensmitteln werden aus diesem Grund zusätzlich  $\text{O}_2$ -Absorber beigelegt.

Grundsätzlich wird der membranbasierte Transport in drei verschiedene Mechanismen eingeteilt: die Knudsen-Diffusion<sup>6</sup>, die Molekularsiebung<sup>7</sup> und die Lösungs-Diffusion<sup>8</sup> [7].

<sup>5</sup> Verfahrenstechnischer Ablauf, bei dem das Verbrennungsabgas aufbereitet und  $\text{O}_2$  zugemischt wird. Dieses Gasgemisch wird anschließend mit neuem Brennstoff wieder für die Verbrennung genutzt.

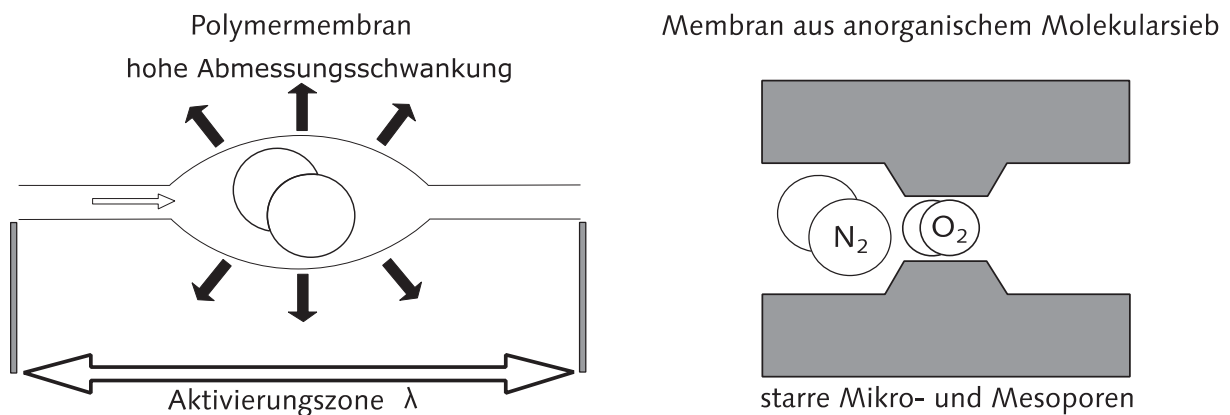
<sup>6</sup> Die Knudsen-Diffusion passiert in Poren oder Kanälen ( $> 100 \text{ nm}$ ) deutlich größer als der Moleküldurchmesser. Dabei interagieren die Gasmoleküle mit der Porenwand. Gase mit niedriger Molekularmasse diffundieren deutlich schneller als Gase mit höherer Molekularmasse.

<sup>7</sup> Die Molekularsiebung eignet sich besonders gut für Moleküle mit steigendem Größenunterschied der zu trennenden Moleküle. Die Membran muss Poren aufweisen, welche von ihrer Größe her klein genug sind, um die größeren Moleküle zurückzuhalten.

<sup>8</sup> Die Lösungs-Diffusion durch selektive dichte Polymere gliedert sich in drei Teilschritte (1) die Absorption an der Grenzschicht der Membran auf der Zuführungsgas-Seite, (2) molekulare Diffusion des Sauerstoffs durch die Membran und (3) Desorption auf der Permeat-Seite, welche häufig durch einen Konzentrationsgradienten als Triebkraft hervorgerufen werden.

Die Abbildung 7 verdeutlicht, dass eine Trennung von  $N_2$  und  $O_2$  infolge größenabhängiger Diffusion durch die verhältnismäßig kleinen Unterschiede der kinetischen Durchmesser relativ schwierig ist.

Bereits 1991 fasste Robeson [46] in einer Literaturrecherche von hunderten Polymeren zusammen, dass polymere Membranen grundsätzlich in der Lage sind verschiedenste Gasspezies voneinander zu trennen. Durch das Auftragen des „Trennfaktors“<sup>9</sup> über der Permeabilität von  $O_2$  wird stets eine gegenläufige Beziehung deutlich. Diese belegt, dass es Materialien mit starker Trennwirkung (wenig  $N_2$  im gewünschten  $O_2$ -Gasstrom) gibt, aber mengenmäßig nur wenig der gewünschten Gasspezies ( $O_2$ ) erzeugen können oder umkehrt.



**Abbildung 7: Vereinfachter Vergleich des Transportes von Gasmolekülen in dichten polymeren bzw. anorganischen Membranen [47]**

Um 2002 übernahmen immer noch weniger als zehn verschiedene Polymere die Gastrennaufgabe in 90 % der weltweit installierten Anlagen [48]. Der 2008 erweiterte Robeson-Plot hebt die Leistungsfähigkeit der polymeren  $O_2/N_2$ -Trennmembran im Vergleich zu 1991 zwar moderat an, verantwortlich dafür sind aber einige wenige materialeitige Neuentwicklungen [49].

Während für polymere Membranen die Erzeugung eines relativ reinen  $N_2$ -Stromes, auf Grund der anfangs genannten Moleküleigenschaften, noch relativ gut realisierbar ist, funktioniert dies genau deshalb umkehrt für  $O_2$  verhältnismäßig schlecht.

Ein Überdruckprozess ist ökonomisch weniger sinnvoll, da nur rund 1/5 der Umgebungsluft  $O_2$  ist, aber immer die komplette Gasmenge komprimiert werden muss. Ein Vakuumprozess wäre von Vorteil, da ausschließlich die permeierende Gasmenge gepumpt werden muss. Der mit polymeren Membranen generierbare Gasstrom enthält eine  $O_2$ -Konzentration von 30 bis 60 Vol.-% und kann damit für einige Prozesse, wie z. B. Verbrennungsöfen und ähnliches, verwendet werden. Viele Anwender und Verfahren benötigen jedoch höhere Reinheiten. Dazu müsste mindestens eine zusätzliche Separationsstufe nachgeschaltet werden. Ein weiteres Problem der Selektivität von polymeren Membranen ist, dass die Umgebungsluft weitere Gasbestandteile enthält. Wie Abbildung 8 belegt, funktioniert die Aufkonzentration von  $N_2$  relativ gut. Der Retentatstrom muss, um brauchbare  $O_2$ -Reinheiten zu erhalten, mit weiteren Verfahrensschritten von den restlichen Bestandteilen befreit werden [50].

Die polymeren Membranen sind auf Grund ihrer begrenzten Selektivität (Trennfaktor  $O_2/N_2$  ca. 6 bis 8 [7]) in der Lage  $O_2$ -Ströme ökonomisch bis zu 40 bis 50 Vol.-% zu erzeugen [44].

<sup>9</sup> Dieser Trennfaktor wird als Quotient aus Permeabilität  $O_2$  zu  $N_2$  gebildet.

Um großflächigen Einsatz zu finden, müssten die polymeren Membranen Trennfaktoren im Bereich von mindestens 15 bis 20 erreichen [7]. Die bisherigen polymeren Membranen unterliegen im Einsatzfall häufig Degradation durch Versprödung, Verformung, Verdichtung sowie Fäulnis oder Kreuzpolarisation<sup>10</sup> [48]. Die Kreuzpolarisation kann in bestimmten Fälle durch Gegenspülen rückgängig gemacht werden [51; 52].

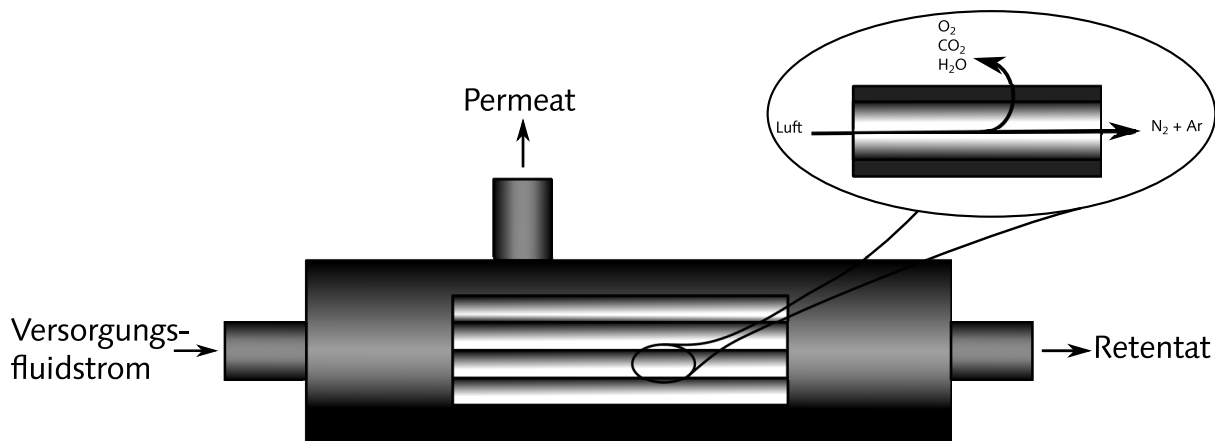


Abbildung 8: Hohlfaser Modul zur Nutzung der Luftseparierung [50]

Es gibt polymere Membranen, welche  $O_2$  wie Hämoglobin (an Fe) oder in Co-Komplexen binden. Diese Membranen sind zwar in der Lage hohe Mengen an  $O_2$  mit gleichzeitig gutem Trenngrad zu erzeugen<sup>11</sup>, unterliegen aber starken Degradationen hinsichtlich chemischer Beständigkeit und Transporteigenschaften. Bei keinem dieser Membrantypen konnte eine Funktionsdauer merklich länger als einen Monat realisiert werden [45; 48; 53].

Der großflächige kommerzielle Einsatz von polymeren Membranen wird durch die, mit steigendem Sauerstoffpartialdruck<sup>12</sup> ( $p_{O_2}$ ) sinkenden Abtrennraten, die Verminderung der Selektivität bei längerer Expositionszeit und die grundsätzlich niedrige Reinheit der erzeugbaren  $O_2$ -Gasströme verhindert. Eine polymere Membran sollte möglichst eine Trennrate von 100 haben, um ökonomisch arbeitend eine Sauerstoffreinheit von 92 Vol.-% zu erreichen [51].

### Poröse anorganische Membranen (Molekularsiebe)

Anorganische Materialien können ebenfalls als Molekularsieb-Membranen fungieren. Die porösen anorganischen Zusammensetzungen weisen gegenüber Polymer-Membranen einer erhöhte Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit auf [54]. Die Vielfaltigkeit der Zeolithe, Sol-Gel-basierenden und weiteren mikroporösen Materialien<sup>13</sup> wird genutzt für die Ausbildung von nahezu monodispersen Poren infolge der Entstehung von Überstrukturen beim Kristallisieren [55].

<sup>10</sup> In Analogie zum makroskopischen Filterkuchen, welcher den Strömungswiderstand erhöht und damit die Filterleistung senkt, kann sich bei einer Membran eine Grenzschicht bilden. Diese Makro- oder Clustermoleküle bzw. Konzentrationsanhäufung von bestimmten Spezies verringern den Gasfluss durch die Membran.

<sup>11</sup> Dieser liegt deutlich über der Robeson Upper Bound von 1991 und 2008.

<sup>12</sup> Als Sauerstoffpartialdruck wird der Anteil des  $O_2$  in der gegebenen Atmosphäre bezeichnet. Im Kontext dieser Arbeit dürfen sich in reinem  $O_2$  keine Fremdgase befinden. Es wird damit ein klarer Definitionsunterschied gezogen zwischen technischem, gereinigtem, reinst und reinem Sauerstoff. Ausschließlich der als rein bezeichnete Sauerstoff beinhaltet keine Fremdkomponenten mehr ( $p_{O_2} = 1$  bar). In Umgebungsluft ist der  $p_{O_2}$  ca. 0,21 bar, da die Luft zu etwa 20,98 Vol.-% aus  $O_2$  besteht. In einem technischen  $O_2$  (Reinheit  $4.6 \pm 99,996$  Vol.-%  $O_2$ ) aus komprimiertem Volumen z. B. durch eine kryogene Luftzerlegungsanlage hergestellt, befindet sich immer ein Restgehalt an anderen Gasen.

<sup>13</sup> Diese können z. B. Aluminium- bzw. Silizium-Oxid, Glas, Titan, Stahl, Silber und weitere porosierte Metalle sein.



Grundsätzlich ermöglichen alle diese Materialien zwar hohe Permeabilitäten, haben aber relativ schwache Selektivitäten.

Die Separierung des  $O_2$  kann ganz analog zu den Schüttungs-Molekularsieben durch Unterschiede von Molekularmasse, Größe, Form oder Affinitäten verschiedener Gasmoleküle mit dem Membranmaterial vorgenommen werden. NaA-Zeolith (LTA-Typ) eignet sich z. B. grundsätzlich zur Trennung von  $O_2$  und  $N_2$ , da die Poren- bzw. Kanalweite mit ca. 0,41 nm in etwa den kinetischen Moleküldurchmessern entspricht [51]. Eine Membran aus sogenannten DD3R (Deca-Dodecasil 3 Rhombohedral) Zeolith zeigte dagegen recht bescheidene Selektivität mit einem Trennfaktor von ca. 2 zwischen  $O_2$  und  $N_2$  [56].

In Messungen konnte bereits 2004 gezeigt werden, wie stark der kinetische Durchmesser verschiedener Gasspezies Einfluss auf die Permeanz solcher Membrantypen hat [57]. Es gibt grundsätzlich noch weitere Zeolithtypen die sich ggf. für die Trennung  $O_2/N_2$  eignen. Das Hauptaugenmerk dieser liegt bisher auf der Trennung anderer Gasspezies [51].

Mit großem präparativem Aufwand werden die polymeren mit den porösen anorganischen Materialien zu Mixed Matrix Membranes kombiniert. Die dabei entstehenden Membranen haben zwar mechanische Vorteile, sind aber trotz aller Anstrengung nur bedingt in der Lage  $O_2$  und  $N_2$  selektiver zu trennen [58]. Zur Problematik der kinetischen Durchmesser tritt an realen Molekularsieb-Membranen als zusätzliches Problem noch der Transport durch weitere Hohlräume wie Kristallgrenzflächen oder Lecks auf.

Es sind industrielle Anlagen bekannt, welche seit einigen Jahren Flüssig-Flüssig-Abtrennung von z. B. Wasser aus Ethanol mit mehreren hundert Litern pro Stunde erfolgreich durchführen [54]. Dabei wird allerdings mehr die Hydrophilie des Membranmaterials genutzt als größenselektiv getrennt.

Die Herstellung von „defekt-freien“ Zeolithen mit exakten Porenradien zur Gastrennung befindet sich nach wie vor im Entwicklungsstadium [59–61]. Die Synthese der Materialien und deren Formung zu tubularen Kapillarbündeln werden noch erforscht.

Des Weiteren verhindert der Preis der Werkstoffe den Austausch von bisher genutzten polymeren Membranen [51].

### Dichte anorganische (keramische) Membranen

Die  $O_2$ -Separation wird mit speziellen oxidischen Keramiken bei erhöhter Temperatur realisiert. Dabei sind die Materialien als Membran ausgebildet, um ausschließlich Sauerstoff ( $O^{2-}$ -Ionen) durch das ansonsten gasdichte Membranmaterial migrieren zu lassen.

Damit bietet diese Technik eine quasi digitale Trennwirkung<sup>14</sup> und sorgt selbst bei kleinen Permeationsraten bereits für höchste Trenngrade. Diese Technologie ist bisher die einzige, welche in der Lage ist,  $O_2$  mit so hoher Reinheit zu produzieren.

Es gibt zwei verschiedene Methoden, um diese Membranen zur Sauerstoffabtrennung zu nutzen. Diese sind in Abbildung 9 zu sehen und werden als 4-end (cross-flow) bzw. 3-end (dead-end) Betrieb bezeichnet [62], wobei sich diese zwei Verfahren auf alle bisher beschriebenen Arten von Membranen anwenden lassen.

---

<sup>14</sup> Die digitale Trennwirkung ist an dieser Stelle im Sinne eines Schalters gemeint, welcher ausschließlich die Zustände 0 oder 1 kennt und keine Interpolation dazwischen.



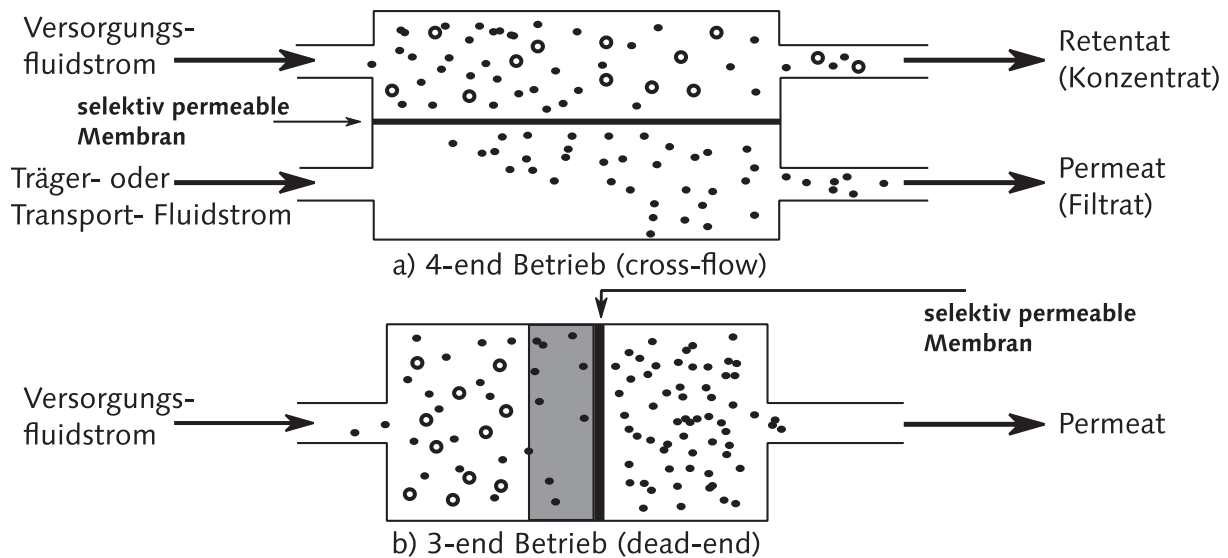


Abbildung 9: Schematische Darstellung des 4-end (cross-flow) und des 3-end (dead-end) Betriebes von Filtermembranen nach [62]

#### 4-end Betrieb

Das in Abbildung 9 grundlegend dargestellte Prinzip wird in verschiedener Form umgesetzt. An der Ionen Transport Membran (ITM) genannten Technologie wird bereits seit Ende der 1980er Jahre geforscht. Diese Technologie ist bisher so weit entwickelt worden, dass Pilotanlagen und Demonstratoren realisiert wurden. Als Membranmaterial wurden bei ITM hauptsächlich gemischtleitende Keramiken untersucht, welche häufig auch als Mixed Ionic Electronic Conductors (MIEC) bezeichnet werden [63–81]. Die Oxygen Transport Membran (OTM) Technologie ist ähnlich der ITM. Bei der OTM wurde zu Beginn die dichte Sauerstofftrennmembran auf einen porösen Träger aufgebracht. Die dichte Membran bestand beim ursprünglichen OTM aus einem Komposit. Voll stabilisiertes Zirkonoxid stellte dabei die ionisch leitfähige Phase dar und als elektronisch leitfähige Phase wurden Metalloxide eingesetzt [82; 83]. Später wurden für diese Technologie auch Gemischtleiter untersucht [84–88]. Der Oxycoal-AC Prozess nutzt ebenfalls das 4-end Prinzip. Dieser ist in Abbildung 10 dargestellt und arbeitet nach dem Oxyfuel-Prinzip. Der benötigte  $O_2$  wird durch eine solche Membran geliefert.

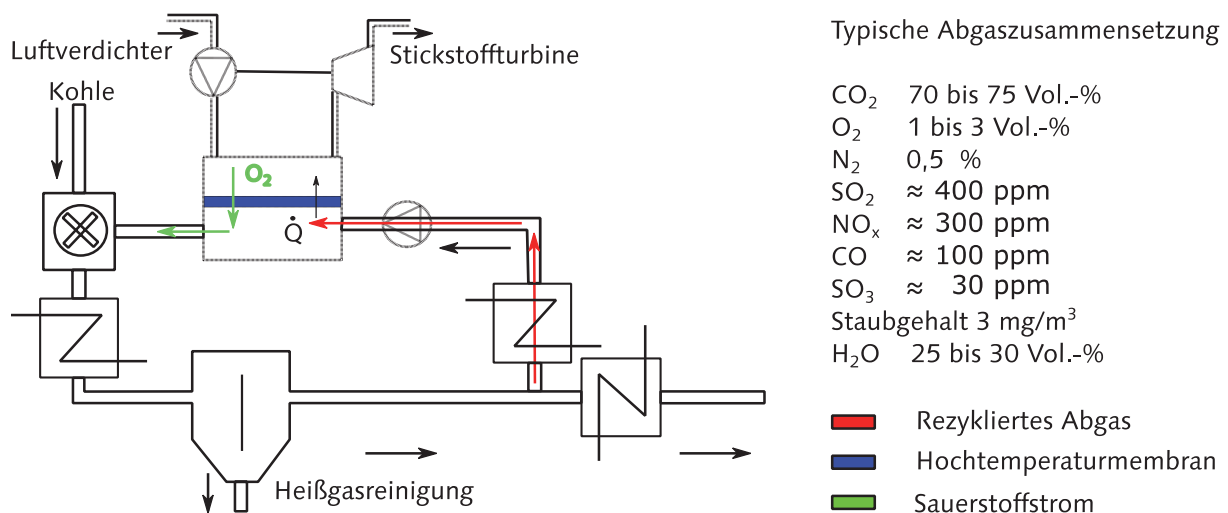


Abbildung 10: Vereinfachte schematische Darstellung des Oxycoal-AC Prozesses [89; 90]

Diese Technologien stellen eine jeweils reelle Alternative zur kryogenen Luftzerlegung für die O<sub>2</sub>-Abtrennung dar. Der Grund dafür ist, dass durch die Einbindung der kryogenen Luftzerlegung und der CO<sub>2</sub>-Abtrennung Wirkungsgradverluste in der Größenordnung von 13,7 % eintreten [91]. Durch eine Integrierung dieser Membrantechnologie in Prozesse wie dem Oxyfuel oder IGCC, anstatt einer kryogenen Luftzerlegung, ist eine deutliche Rückgewinnung des Wirkungsgrads möglich [89; 92–94].

### *3-end Betrieb*

Der 3-end Betrieb, unterscheidet sich, wie in Abbildung 9 zu sehen ist, durch die Art des Abtransportes des O<sub>2</sub>. Der aus der Membran austretende O<sub>2</sub> wird durch das Anlegen eines Unterdrucks (100 bis 500 mbar) abgeführt und kann dann anschließend als reiner O<sub>2</sub>, z. B. einem rezyklierten Rauchgas oder der Umgebungsluft zur Anreicherung des O<sub>2</sub>-Gehaltes beigemischt werden [95].

Ein energetischer Nachteil des 3-end Betriebes ist die Beheizung der Membran. Diese kann beim 4-end Betrieb durch das heiße Rauchgas realisiert werden. Beim 3-end Betrieb ist in jedem Fall eine zusätzliche Beheizung nötig [89].

Das technische Vakuum zur Erzeugung der Triebkraft auf der Permeat-Seite wird mittels Pumpenleistung erzeugt, wodurch der Energiebedarf grundsätzlich höher ist als im 4-end Betrieb (bezogen auf den Oxyfuel-Prozess) [96; 93]. Demgegenüber flacht die Sauerstoffpermeation mit steigendem Überdruck immer weiter ab, was dazu führt, dass die Energieaufwendung immer weiter ansteigt. Im Vakuum-Betrieb muss zum einen ausschließlich der gewonnene O<sub>2</sub>-Strom komprimiert werden und nicht die komplette Luft. Zum anderen ist eine immer stärkere Zunahme der Sauerstoffpermeation mit sinkendem Vakuumdruck zu verzeichnen.

Mit einem Wärmerückgewinn von 85 % könnten solche Anlagen bereits unterhalb des Energieverbrauches der Druckwechseladsorption liegen. Ab einer Wärmerückgewinnung von 92 % kann eine solche Vakuumanlage wirtschaftlicher sein als eine große kryogene Luftzerlegung [37; 97; 98]. Diese Technologie wurde bereits an Demonstratoren in drei Generationen (170, 350, 1500 (STP)l/h) erprobt.

Trotz intensiver Forschung in den letzten Jahrzehnten konnte keine dieser Technologien bisher in den Markt eingeführt werden. Eine solche Membran, muss z. B. bestimmte Parameter erfüllen, um konkurrenzfähig zu sein.

Die wichtigste Forschungsaufgabe ist es seitdem Zusammensetzungen zu finden, welche möglichst hohe Sauerstoffdiffusionskoeffizienten haben damit sie hohe Permeationsleistung erbringen [99]. Um Vorteile aus der Technologie ziehen zu können, müssen die Sauerstoffflüsse von mindestens 5 bis 10 (STP)ml/cm<sup>2</sup>min (STP = Standard Temperature and Pressure) erreicht werden [100]. Durch stetige Forschung, konnte unter Laborbedingungen der erreichbare Fluss mit einer monolithischen Membran bis auf 7 (STP)ml/cm<sup>2</sup>min und von einer asymmetrischen Membran bis auf 12 (STP)ml/cm<sup>2</sup>min gesteigert werden [101]. Die Messungen wurden bei 1000 °C durchgeführt.

Das zweite Problem stellt die hohe Temperatur dar, die nötig ist, um ausreichend hohe Sauerstoffflüsse zu erreichen. Dabei ist es nahezu irrelevant, ob die Membran durch zusätzliche Beheizung (z. B. elektrisch), durch Nutzung von Abwärme oder, wie im angestrebten 4-end Betrieb des Oxyfuel-Prozesses, direkt als mitbeheizte Reaktorwand auf Temperatur gehalten wird. In jedem Fall muss dafür ein Teil vom Brennstoff-Heizwert mit einkalkuliert werden. Ein Kraftwerksbetreiber könnte den durch die Temperierung der Membran benötigten Energiebetrag anderweitig nutzen (Kraft-Wärme-Kopplung,

Vorwärmung usw.). Eine Absenkung der Membran-Betriebstemperatur würde die Anlagen deutlich wirtschaftlicher machen, jedoch konnte dies trotz allem Forschungsaufwandes noch nicht realisiert werden.

Das dritte Problem ist die mechanische Stabilität. Membranen sind grundsätzlich eher zweidimensionale Gebilde und für hohe Permeationsleistungen müssen diese zusätzlich noch besonders dünn sein. Auf Grund ihrer Geometrie unterliegen sie starken mechanischen Beanspruchungen. Das bedeutet, dass bereits die Herstellung von rissfreien großen Membranflächen, bedingt durch Schrumpfung und Sinterschwindung, eine beachtliche Aufgabe darstellt [95]. Da auf Grund ihres eher spröden Bruchverhaltens [102] großflächige planare Membranen bereits beim Transport häufig Schaden nehmen könnten, werden diese entweder als gestapelte oder als röhrenförmige Membranen ausgeführt. Beide Systeme haben ihre Vor- und Nachteile hinsichtlich der jeweiligen Anbindungstechnik und Dehnungen.

Das materialbedingte Kriechen, bei erhöhter Temperatur, kann ebenfalls zu Problemen im Dauerbetrieb führen [103; 104].

Aus der thermischen Belastung beim Aufheizen bzw. Abkühlen zeigen diese Materialien deutliche Unterschiede im Ausdehnungsverhalten [105–107]. Da bestehende Anlagen zumeist rein auf metallische Komponenten hin konstruiert sind, können dadurch Probleme hinsichtlich der Anbindung und Dichtheit auftreten.

Bei den sauerstoffleitfähigen Keramiken tritt zusätzlich zur thermischen Dehnung noch eine chemische Dehnung auf. Diese ist dadurch begründet, dass sich aufgrund des O<sub>2</sub>-Einbaus auf der O<sub>2</sub>-reichen Seite die Membran zusammen zieht und der O<sub>2</sub>-armen Seite durch O<sub>2</sub>-Ausbau dehnt. Aus dieser Kontraktion und Dehnung entstehen Spannungen die materialzerstörend wirken [108–111].

Als vierter kritischer Punkt wird aus den Betrachtungen deutlich, dass die Membran beim 4-end Betrieb zum Abtransport des O<sub>2</sub> unmittelbar mit verschiedensten Gasspezies sowie Wasser (Dampf) in Kontakt kommt (siehe Abbildung 10). Die entsprechende Membran muss gegenüber diesen langfristig beständig sein. Bisher war kein Material in der Lage gleichzeitig hohe Sauerstoffflüsse zu erzeugen und noch chemisch gegen alle angreifenden Komponenten beständig zu sein [112–117].

Der 3-end Betrieb ist gegenüber dieser Anordnung im Vorteil, da die Membran nicht in Kontakt mit einem Rauchgas treten muss.

## **2.3 Sauerstofferzeugung mit Schüttungen (zyklisch arbeitender Reaktor)**

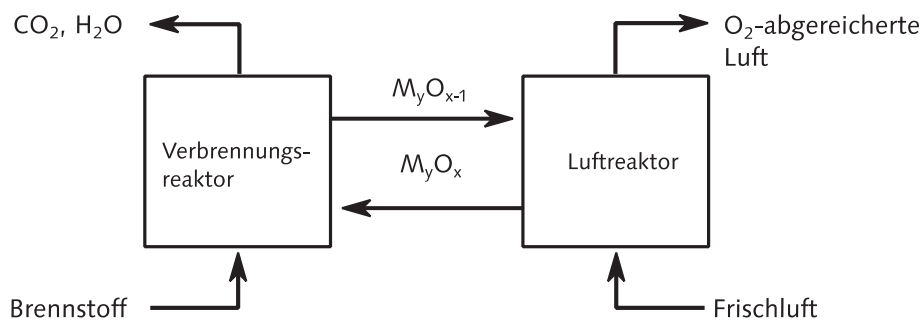
### Chemical-Looping (Combustion) CL(C)

Das Chemical Looping gehört ebenfalls zu den Verfahren zur O<sub>2</sub>-Erzeugung bzw. -Abtrennung aus der Umgebungsluft. Es unterscheidet sich in einem Punkt deutlich von den anderen Verfahren. Der Sauerstoff wird bei diesem direkt genutzt, ohne vorher in einen O<sub>2</sub> angereicherten Gasstrom bzw. Reingasstrom überführt werden zu müssen. Der Sauerstoff wird unmittelbar am Ort seiner Nutzung bereitgestellt.

In einem typischen CLC-Zyklus wie in Abbildung 11 dargestellt ist, wird ein metalloxidisches Schüttgut, zusammen mit dem gasförmigen Brennstoff, in einem Reaktor thermisch umgesetzt. Dieses Schüttgut gibt seinen Sauerstoff teilweise (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in direkter chemischer Reaktion an den Brennstoff ab.

Eine komplette Abgabe des Sauerstoffes zum elementaren Metall ist ebenfalls möglich (NiO/Ni). Die Reduktion bis zum Element ist aber nicht immer von Vorteil und nur bei bestimmten Gleichgewichtsbedingungen erreichbar.

Nach dem Abschluss der chemischen Reaktion wird das reduzierte Sauerstoffspeicher-Material in einen zweiten Reaktor überführt. Dies wird in der Regel mittels Transport über den Gastrom (analog Wirbelschicht-Reaktor) realisiert, kann aber auch mechanisch erfolgen. In diesem Reaktorteil (auch Luftreaktor genannt) wird die Schüttung mit Frischluft durchströmt. Dabei nimmt das Material  $O_2$  auf und vervollständigt damit einen Zyklus.



**Abbildung 11:** Verfahrenstechnisches Schema eines typischen "Chemical Looping" Zyklus [118]

Im Allgemeinen benötigt das CLC Reaktionstemperaturen von mindestens 800 bis 1200 °C ( $Ni \approx Co > Cu > FeO > MnO > Fe_3O_4$ ) [119]. Dies bedeutet wiederum, dass sich der Sauerstoffträger in unmittelbarer Nähe zum thermischen Prozess befinden muss, um überhaupt so hohe Temperaturen erfahren zu können. Die Versinterung des jeweiligen Sauerstoffträgers, infolge der hohen Temperaturen, kann zu einer Verringerung oder dem Verlust der Funktionsfähigkeit führen.

Ab 1983 zeigte Richter [120] das Potential der CLC-Technologie zur Verbesserung des Wirkungsgrades bei Verbrennungsprozessen. Ishida begann Untersuchungen an Ni-basierenden Sauerstoffträgern [121; 122]. Von da an wurden kontinuierlich bis zum heutigen Tag fortwährend systematische Untersuchungen an Sauerstoffträgern für die CLC durchgeführt.

Die Zahl der möglichen Sauerstoffträger liegt mittlerweile oberhalb von 150, von denen nur einige exemplarisch genannt werden. Dazu gehören die Oxide der Übergangsmetalle wie z. B.  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  oder  $CoO/Co$  [123; 124]. Diese sind teilweise zusätzlich mit kleinen Anteilen von Nickeloxid substituiert, um bei der Reaktion die katalytischen Eigenschaften von Ni zu nutzen [125]. Andere Materialien wie beispielsweise  $CuO/Cu_2O$  werden auf einem „unreaktiven“ Träger aufgebracht, um mechanische Stabilität und hohe Reaktionsoberflächen zu schaffen [126–128]. Diese sind ganz ähnlich dem seit 1963 bekannten BTS-Katalysator<sup>15</sup>. Bis auf wenige Ausnahmen, erscheinen die meisten Materialien wie ständige Neukombinationen von bekannten Einzelkomponenten und nicht wie eine wirkliche Materialneufindung [119].

Es wird angestrebt, die Menge an Sauerstoff die ein Material tragen kann zu maximieren. Hohe Werte sind zwar grundsätzlich positiv, nützen aber nichts, wenn die dazugehörige Reduktions- und Oxidationsreaktion nicht ins gewünschte Temperaturfeld passt oder chemisch hochkorrosive (Zwischen-)Produkte entstehen. Für das System  $CaS/CaSO_4$  wurde

<sup>15</sup> BTS steht dabei als Abkürzung für den Hersteller. Das Material besteht aus einem porosierten inerten Träger auf dessen Oberfläche  $Cu_2O$  aufgebracht ist. Dieses reagiert unter Sauerstoffaufnahme zu  $CuO$ .

beispielsweise ein deutlicher Rückgang der  $O_2$  erzeugenden Reaktion nach bereits 15 bis 20 Zyklen festgestellt [129; 130]. Dabei verringerte sich der S-Gehalt des gesamten Systems und es bildete sich  $SO_2$ ,  $H_2S$  und  $CaO$ .

Eine letzte Gruppe bezieht die Zusammensetzungen ein, welche häufig aus Mischoxiden wie Perowskiten (z. B.  $CaMnO_3$  oder  $La_{1-x}Sr_xM_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ ,  $M = Ni, Co, Cr, Cu$ ) [131] oder Spinellen ( $NiAl_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$ ,  $CoFeAlO_4$ ,  $CuFeGaO_4$ ,  $NiFeAlO_4$ ) [132; 133] bestehen. Diese sind von der Forschungsgemeinde um das CLC erst relativ spät (um 2011) als Forschungsgegenstand aufgegriffen worden. Dort konnte wiederum auf einen großen Wissensschatz der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) sowie der MIEC-Membranen zurückgegriffen werden.

Der überwiegende Teil der  $O_2$ -Bereistellungsmaterialien reagiert bei der Brennstoffumsetzung endotherm, d. h. sie benötigen Energie, die Sie der Verbrennung durch Senkung der Temperatur „entziehen“. Bei der  $O_2$ -Aufnahme reagieren die Materialien exotherm, was bedeutet, dass sie den Reaktionsraum erwärmen [134].

Grundsätzlich ist das CLC so ausgelegt, dass weder Luft noch  $O_2$  zusätzlich in den Verbrennungsreaktor geführt werden müssen. Das Maß an  $O_2$ , welches der Sauerstoffträger abgeben kann, muss ausreichend groß für die gewünschte Umsetzung sein. Dieser verfahrenstechnische Ablauf, hat den Vorteil, dass beispielsweise bei einer Verbrennung hauptsächlich  $CO_2$  und  $H_2O$  sowie kleine Mengen an Nebenbestandteilen den Reaktor verlassen. Dies ähnelt dann dem Oxyfuel-Prozess. Mit Hilfe der CLC-Technologie, welche in der Literatur auch als „Flammenlose Verbrennung“ bezeichnet wird, kann somit auch die Produktion von  $NO_x$  verhindert werden [135]. Der Prozess kann aber ebenfalls zur Produktion von Synthese-Gas genutzt werden, ganz ähnlich einer Vergasungsreaktion.

Bisherige Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten beschäftigen sich hauptsächlich mit Gas als Brennstoff. Die Nutzung von flüssigem bzw. festem Brennstoff im CLC wurde bisher weitgehend ausgeschlossen, da die Umsatzraten dieser im Vergleich deutlich langsamer sind. Das CLC-Konzept geht zurück auf ein Patent zur Produktion von reinem  $CO_2$  [136]. Bereits zu diesem Zeitpunkt wurden feste Brennstoffe mit in die Betrachtungen als möglich, aber kritisch, einbezogen. Die Nutzung von CLC mit festem Brennstoff benötigt daher zum aktuellen Zeitpunkt den Zwischenschritt der Vergasung [137]. Die direkte Umsetzung von Kohle und Koks wurde bereits untersucht. Die Umsatzraten waren erwartungsgemäß vergleichsweise gering und streuten zudem je nach Versuchsbedingung stark zwischen 50 bis 80 % [138; 139].

In einer Abwandlung des CLC, welche die Bezeichnung CL with oxygen uncoupling (CLOU) trägt, wird der Brennstoff in zwei Stufen umgesetzt [140]. Zuerst wird  $O_2$  vom Sauerstoffträger freigesetzt. Im zweiten Schritt reagiert der Brennstoff, welcher bei dieser Technologie fest, flüssig oder gasförmig sein kann, mit dem  $O_2$  [141]. Anschließend wird der Sauerstoffträger wie beim CLC in den Frischluftreaktor überführt, um wieder  $O_2$  aufzunehmen [142].

Durch das Weglassen des Vergasungsschrittes sowie der Dampf-Reformierung konnte eine deutlich höhere Umsatzgeschwindigkeit erzeugt werden. Diese Studien zeigen bisher ausschließlich die grundsätzliche Funktionalität des Systems und der Materialien. Anhand der bisher nur in geringer Anzahl durchgeführter Zyklen, können aber noch keine Aussagen bzgl. des Verhaltens der hohen Zusammensetzungs-Bandbreite, an zur Verfügung

stehenden festen Brennstoffen, angestellt werden. In verschiedenen Veröffentlichungen die in diesem Kapitel zitiert werden, wird ein 10 kWth Reaktor genutzt, welcher seit 2003 arbeitet [143].

Das CLC-Konzept hat grundsätzlich Vorteile, weil es sehr flexibel hinsichtlich verfahrenstechnischer Parameter eingestellt werden kann. Es konnten aber auch deutliche Nachteile festgestellt werden. Die Umsatzraten sind sowohl bei Synthesegasen als auch bei natürlichen Brennstoffen häufig noch zu gering oder nur sehr instabil einstellbar. Das Verschleppen von Brennstoff-Kohlenstoff aus dem Verbrennungsreaktor in den Luftreaktor ist ein weiteres Problem.

Die Nutzung dieser Sauerstoffträger in Wirbelschicht-Reaktoren führt früher oder später unweigerlich zu Materialabrieb der Partikel und damit zum partiellen Austrag aus dem Reaktor mit dem Abgas. Des Weiteren kann die Dichte der Sauerstoffträger durchaus in einem relativ großen Bereich (ca. 1,4 bis 6,5 g/cm<sup>3</sup>) variieren, was in einem Wirbelschicht-Reaktor immer Anpassungen an das jeweilige Material erfordert und sich besonders Materialien mit hoher Dichte deutlich schlechter wirbeln lassen.

Hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit (krebserregende Stoffe) muss sich die CLC erst beweisen. Weiterhin zeigen die Vorkalkulationen der zu erwartenden Netzeffizienz deutliche Unterschiede. Naqvi berechnete eine mögliche Netzeffizienz von 52 % [144]. Pröll ermittelte demgegenüber nur eine Effizienz von 36 bis 38 % nach Abzug aller für Carbon Capture and Sequestration/Storage (CCS) nötigen Peripherie [145]. Bei großen Anlagen können zudem Vibrationen infolge der großen Stoffströme sowie der Einbruch von Luftsauerstoff aus Undichtigkeiten zu weiteren Problemen führen.

Zum aktuellen Zeitpunkt kann das CLC zwar als stark, aber nicht ausreichend, erforschte Technologie bezeichnet werden. Zur Reduzierung von Investitions- und Betriebskosten beim CCS werden sowohl die ITM als auch das CLC als mögliche Technologien in Betracht gezogen [36].

### Druckwechseladsorption

Die labortechnischen Grundlagen der Druckwechseladsorption wurden bereits im Jahre 1958 gelegt [146]. Seit den 1970er Jahren wird die Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption = PSA) zur O<sub>2</sub>-Abtrennung genutzt [147]. Während die ersten Systeme ausschließlich oberhalb des normalen Atmosphärendrucks arbeiteten, wurde bei der Weiterentwicklung relativ schnell die Niederdruckregeneration eingeführt, um die Möglichkeiten des jeweiligen Adsorbens besser ausnutzen zu können.

Durch den Vakuumprozess (Vacuum Pressure Swing Adsorption = VPSA) konnte ab 1989 der Energieverbrauch der Druckwechseladsorption deutlich gesenkt werden [148].

Damit arbeiten heutige VPSA-Systeme mit weniger als der Hälfte der Energiemenge im Vergleich zu den ersten PSA. Druckwechseladsorptionen erfordern mindestens einen Reaktor, welcher mit dem Adsorptionsmittel bestückt ist.

Ab einer Anlage mit zwei Reaktoren wie in Abbildung 12 dargestellt kann unmittelbar die doppelte Menge an O<sub>2</sub> abgetrennt werden, da es sich jeweils um einen regenerativen Prozess handelt.

Diese Druckwechseladsorptions-Anlagen sind recht gut in der Lage O<sub>2</sub> bis zu einer Reinheit von 90 bis 93 Vol.-% abzutrennen, darüber sinkt die Leistungsfähigkeit und Effizienz drastisch ab. Die Zykluszeiten von modernen Anlagen liegen bei weniger als einer Minute. Die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Druckwechseladsorption wurden

kontinuierlich fortgeführt. Die Leistungsfähigkeit konnte durch Verbesserung der Adsorptionsmaterialien, der Anordnung und der Verringerung von Peripheriekomponenten um den Faktor 10 erhöht und die Kosten um 2/3 gesenkt werden.

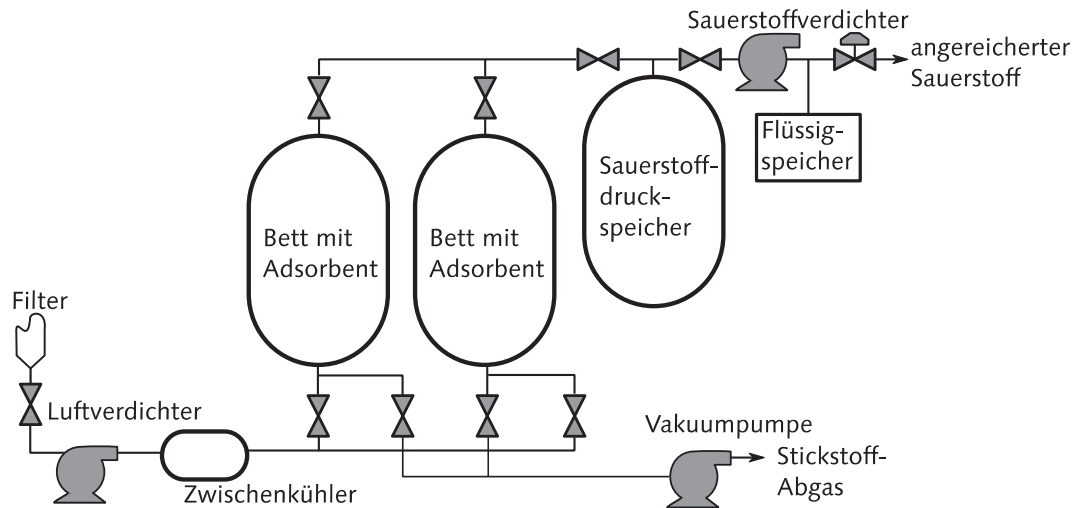


Abbildung 12: Schema einer VPSA-Anlage mit zwei Reaktoren [36]

Die (V)PSA-Technologie ist soweit ausgereift, dass bei verschiedenen Firmen fertige Anlagen in unterschiedlicher Größe direkt verfügbar sind. Der ökonomische Arbeitsbereich einer typischen VPSA startet bei ca. 10 t/d und geht bis ca. 500 t/d. PSA-Anlagen sind in der Regel kleiner als VPSA-Anlagen ausgelegt (0,5 bis 500 Nm<sup>3</sup>/h).

Oberhalb dieser O<sub>2</sub>-Mengen ist die kryogene Luftzerlegung häufig ökonomischer [149]. Als Adsorbens für die Druckwechseladsorption werden hochporöse anorganische Materialien in der Regel als Schüttung verwendet. Die Materialien können Kohlenstoff basiert sein, zumeist werden jedoch verschiedene Zeolithe verwendet.

Die Zeolithe eignen sich für die (V)PSA besonders gut, weil gleich zwei physikalische Prinzipien genutzt werden können. Das erste Prinzip ist die Physisorption, bei der die nicht vollständig ladungseingebundenen Kationen der Zeolithe Dipolmomente in die Gasmoleküle induzieren. Da N<sub>2</sub> stärker polarisierbar ist als O<sub>2</sub>, absorbiert der Zeolith hauptsächlich N<sub>2</sub> und lässt den O<sub>2</sub> weitgehend passieren. Als zweites kann ein Effekt ganz ähnlich der sterischen Hinderung aufgrund der kinetischen Durchmesser der Moleküle genutzt werden (siehe Abbildung 7).

#### Temperaturwechseladsorption (Temperatur Swing Adsorption = TSA)

Grundsätzlich kann jeder durch Temperaturwechsel initiierte Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess zu diesen eingeordnet werden. Die konventionellen Analysatoren für flüchtige organische Verbindungen nutzen, dass die Adsorption bei niedrigen und die Desorption bei hohen Temperaturen auftreten. Ein ganz ähnlicher TSA-Prozess ist auch die Trocknungsmittel-Wirkung von Silica-Gel im Bereich der Raumtemperatur, welches zur Regeneration (Feuchtigkeitsabgabe) bei erhöhter Temperatur ausgelagert wird.

Die meisten Luft-Vorreiniger nutzen TSA, wobei die Regeneration des Abgases mittels Kombination von Temperatur und niedrigem Druck realisiert wird. Bei dieser Technik konnte in den 1980er Jahren die Energiemenge reduziert werden, in dem die Temperatur

gezielt gepulst wird. Diese Systeme werden zunehmend unpraktisch, wenn die Abmessungen der Reaktoren aufgrund der nötigen Gasmengen sehr groß werden. Im Vergleich zur PSA haben die bei der TSA verwendeten Absorptionsmaterialien eine höhere Kapazität und benötigen einen geringeren Regenerations-Gasstrom. Dafür wird bei der PSA Heizenergie eingespart und die Regenerationszeit ist deutlich kürzer. Damit ist für alle TSA-Prozesse grundsätzlich die thermische Energieaufwendung die kritischste Einflussgröße [150].

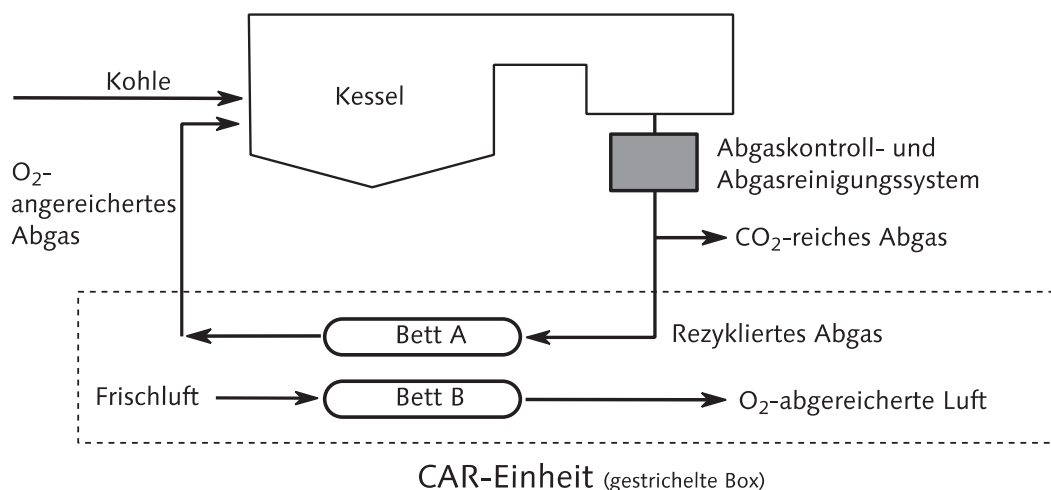
### Ceramic Autothermal Recovery (CAR)

Der sogenannte CAR-Prozess, wurde in den 1990er Jahren konzipiert [149]. Die ersten Vorstellungen des Prozesses waren anschließend 2002 und 2005 [151; 152].

Nach technischer und ökonomischer Analyse würde der CAR-Prozess hinsichtlich Energie- und Kapitalaufwand bei der Integration in eine Oxyfuel- oder IGCC-Anlage nur auf die Hälfte einer kryogenen ASU kommen. Bei der Umrüstung eines bestehenden Kraftwerkes zum Oxyfuel-Betrieb soll der CAR-Prozess nur 74 % der Energie und 50 % der Umrüstungskosten zu einer vergleichbaren kryogenen ASU benötigen. Dabei produziert der CAR-Prozess im Gegensatz zur kryogenen ASU nahezu reines O<sub>2</sub>.

Wie in Abbildung 7 dargestellt erfordert das CAR-Konzept mindestens zwei oder mehr diskontinuierlich arbeitende Reaktoren in denen alternierend oxidierende und reduzierende Bedingungen gefahren werden. Dabei wird in jedem Reaktor ein perowskitisches Material (ABO<sub>3-δ</sub>) zyklisch zwischen  $\delta_{\text{hoch}}$  und  $\delta_{\text{niedrig}}$  zum O<sub>2</sub>-Austausch angeregt.

Da die O<sub>2</sub>-Aufnahme exotherm und die O<sub>2</sub>-Abgabe endotherm ist, entstand durch den CAR-Prozess die vielversprechende Möglichkeit diesen autotherm<sup>16</sup> ablaufen zu lassen. Bis 2007 wird der CAR noch teilweise als Cyclic Autothermal Recovery bezeichnet, später dann ausschließlich als Ceramic Autothermal Recovery [151; 154; 155].



**Abbildung 13: Schematische Darstellung des CAR-Prozess nach [154]**

Der Prozessablauf wird häufig mit dem CLC oder der PSA verglichen [156; 149]. Nach der Einschätzung des Autors dieser Arbeit entspricht es einer Mischung aus PSA und TSA, da sowohl  $p_{\text{O}_2}$  als auch  $T$  variiert werden. Jedoch ist es durch seine Sauerstoffabsorption auch eindeutig mit der CLC verwandt.

<sup>16</sup>Technisch gesehen laufen die endotherme und die exotherme Reaktion gleichzeitig ab, aber in unterschiedlichen Reaktoren. Damit besteht die Möglichkeit den Prozess, so dieser denn einmal „ins Laufen“ gekommen ist, mit wenig oder im besten Fall ohne weitere Energiezufuhr „am Leben“ zu halten [153]. Die autotherme Reaktion stellt das Gegenteil zur allothermen Reaktion dar, bei der die Notwendigkeit der Energiezuführung besteht.



Es wurden für alle Versuche zwei Perowskit-Zusammensetzungen aus dem System des  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  verwendet.

Der  $\text{O}_2$ -Ausbauverlauf ähnelt eher einem Peak. In einer kurzen Zeitperiode ist immer eine Spitze mit hohem  $\text{O}_2$ -Gehalt zu sehen und anschließend folgt ein exponentielles Abflachen. Ein gleichmäßiger  $\text{O}_2$ -Strom konnte nicht erzeugt werden.

Für den Prozess wurden Temperaturen von 600 bis 850 °C angestrebt. Die Erhöhung auf 925 °C erbrachte kaum eine Steigerung der bereitstellbaren  $\text{O}_2$ -Menge.

Die größten Probleme, die während der Versuche auftraten waren die Wärmeverluste, die Unverträglichkeit gegenüber Schwefel von einem der getesteten Materialien und die mechanische Instabilität des Anderen.

Nach diesen Versuchen wurde relativierend eingeschätzt, dass der Kostenaufwand zwischen CAR und kryogener Luftzerlegung in etwa auf gleichem Niveau liegen sollte, wenn es in einem 450 MW Kraftwerk integriert werden würde. Die Notwendigkeit zur intensiven Forschung und Entwicklung von neuen Materialien zur  $\text{O}_2$ -Erzeugung wurde als essentiell angemerkt. Die verwendeten Perowskite zeigten eine Masseänderung infolge  $\text{O}_2$ -Ausbau und -Einbau von 0,3 bis 0,5 % [35].



Letztere sind die Voraussetzung für die Fähigkeit der Perowskite zum regenerativen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau.

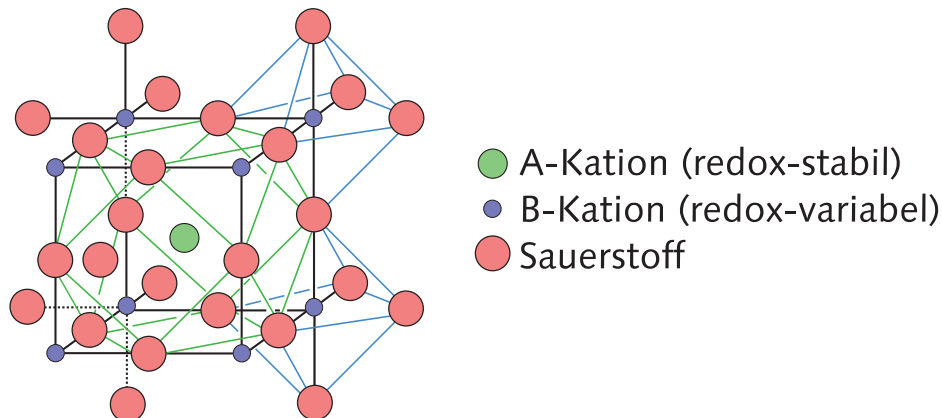


Abbildung 15: Kubische Perowskitstruktur, AO<sub>12/4</sub>-Kuboktaeder und BO<sub>6/2</sub>-Oktaeder (Koordination)

### 3.2 Reaktionen zum Sauerstoffeinbau und -ausbau (Speicherprozesse)

Die perowskitischen Keramiken weisen als weitere Besonderheit auf, dass sie in der Lage sind O<sub>2</sub>-Abgabe zu realisieren, ohne dass dabei ihre Kristallstruktur zerstört wird oder sich in eine andere umwandelt. Im bereits genannten formalen Zusammenhang bedeutet das, dass sich A-Kationen, B-Kationen und O-Anionen in einem stöchiometrisch ganzzahligen Verhältnis von 1:1:3 befinden. Im Falle der realen Perowskite mit Zusammensetzungen abweichend vom Mineral Perowskit (CaTiO<sub>3</sub>) tritt häufig auf, dass diese bereits bei der Präparation in sauerstoffreicher Atmosphäre (z. B. Luft) weniger als drei Atome Sauerstoff in der Formeleinheit enthalten. Die Ionenverhältnisse stellen sich dann, beispielsweise als 1:1:2,8 dar. Dies bedeutet, dass die vorliegende Struktur weniger Sauerstoff inne hat als es die allgemeine Formel ABO<sub>3</sub> darlegt. Dieser Perowskit würde demnach als ABO<sub>2,8</sub> deklariert werden<sup>18</sup>. Die fehlenden 0,2 Sauerstoff liegen in der Struktur als Sauerstoffleerstellen (bzw. auch Sauerstoffvakanzanzen genannt) vor. Diese Vakanzanzen ermöglichen den verbleibenden Sauerstoffionen eine relativ schnelle und leichte Bewegung innerhalb der Kristallstruktur indem immer ein O-Anion in eine Vakanz (Loch) hüpfen kann und sich hinter ihm wieder eine Vakanz für das nächste Anion auftut (Oxidionen-Diffusion).

Wird der jeweilige Perowskit einer Temperaturerhöhung oder einer p<sub>O2</sub>-Erniedrigung ausgesetzt, reagiert er zunehmend mit einer O<sub>2</sub>-Abgabe. Mit O<sub>2</sub>-Aufnahme spricht der Perowskit bei den jeweils umgekehrten Randbedingungen an.

In Gleichung 1 bedingt die O<sub>2</sub>-Ausbaureaktion (v.l.n.r.) bzw. -Einbaureaktion (v.r.n.l.) im Perowskit, welche sich immer aus Volumen- und Grenzflächenreaktion zusammensetzt, neben der Änderung der Vakanzanzenkonzentration, eine korrespondierende Änderung des Oxidationszustandes der B-Kationen (Ladungsneutralität).

Dabei stellt s jeweils eine feste Komponente (s = solid) und g eine gasförmige Komponente (g = gaseous) und δ die Abweichung der Sauerstoffstöchiometrie bzw. Vakanzanzenkonzentration dar.

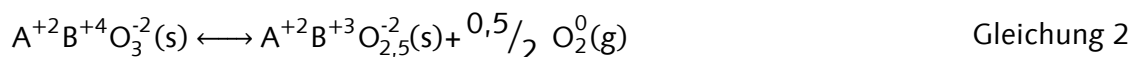


<sup>18</sup> Dieses Defizit an Sauerstoff wird auch als Sauerstoff-Unterstöchiometrie oder Sauerstoff-Hypostöchiometrie bezeichnet [160].

Die betreffenden Kationen der Perowskite spielen dabei eine entscheidende Rolle. Die A-Kationenplätze werden grundsätzlich weitgehend von Elementen mit nur einer Oxidationsstufe<sup>19</sup> eingenommen.

Die B-Kationenplätze werden durch multivalente Kationen wie z. B. Mn besetzt, welche in der Lage sind, verschiedene Oxidationsstufen einzunehmen.

Durch diese Multivalenz sind die Perowskite in der Lage neben der Oxidionenleitung eine Elektronenleitung zu ermöglichen. Deshalb werden diese Materialien in der Literatur als Mischleiter oder gemischtleitende bzw. ambivalent leitfähige Materialien bezeichnet. Die englischsprachige Literatur prägte den Begriff; Mixed Ionic Electronic Conductors (MIEC). In Gleichung 2 ist diese Reaktion am formellen Beispiel  $\text{ABO}_3$  anschaulich dargestellt. Diese Mischleitung ermöglicht es, dass nicht nur im Gleichgewicht sondern auch beim Aus- bzw. Eindiffundieren von Oxidionen in einen Perowskitkristall keine elektrischen Potentialgradienten auftreten („Gegenstromprinzip“ von Oxidionen und Elektronen).



Nach bisherigen Kenntnissen fällt die Redoxstabilität der B-Kationen in der Reihenfolge  $\text{Fe}(+\text{III}) > \text{Mn}(+\text{III}) > \text{Co}(+\text{III})$  und es ist bekannt, dass La-haltige Zusammensetzungen höhere Leerstellenkonzentrationen aufweisen können als Mn-haltige. In einer größeren Anzahl von Veröffentlichungen wurden bereits verschiedenste Materialkombinationen untersucht, um die ambivalente Leitfähigkeit sowie die chemische und mechanische Beständigkeit im Hinblick auf die Erfordernisse bei der Anwendung als dichte Membran zu optimieren [160].

### 3.3 Festbettschüttungen, Partikelgröße und Gasströmung

Bei Festbettschüttungen, teilweise auch als Packungen bezeichnet, wird im allgemeinen verfahrenstechnischen Sinne von stückigem Material ausgegangen. Dieses kann verschiedenste Formen aufweisen. Diese Formen können geometrisch relativ bestimmt oder auch weitgehend unbestimmt sein.

Es gibt industriell hergestellte Füllkörper, welche sich in Form, Masse und Größe unterscheiden. Zum einen können diese als Kugeln oder Zylinder aus vollem Material sein. Zum anderen gibt es mittlerweile eine große Anzahl an strömungstechnisch optimierten Füllkörpern, welche z. B. eine möglichst hohe mechanische Filterwirkung bei gleichzeitig minimiertem Strömungswiderstand aufweisen. Zu diesen gehören beispielsweise Raschig-Ringe, Pallringe oder Sättel. Diese können je nach Einsatzfall aus Kunststoffen, Metallen oder Keramiken bestehen [161].

Die weitere Form, ist die Gruppe der geometrisch unbestimmten Füllkörper. Bei diesen entstehen herstellungsbedingt, z. B. durch Sinterung, größere Partikel. Diese können anschließend mit vergleichsweise geringem Aufwand mechanisch durch Brecher oder Mühlen zerkleinert werden. Dabei entsteht je nach Art des Aufbrechens immer eine Partikelverteilung. Bereits Anfang des 20sten Jahrhunderts wurde deutlich, dass sich große und kleine Reaktoren merklich unterschiedlich verhalten. Dabei wurde das Verhältnis zwischen dem Durchmesser des Reaktors und des größten Füllkörpers als handhabbare Entscheidungsgröße eingeführt [162].

<sup>19</sup> Die Bezeichnung für Atome mit einer bestimmten elektrochemischen Wertigkeit innerhalb einer chemischen Verbindung wie z. B.  $\text{Sr}^{2+}$ .

Bei einem Festbett haben die Füllkörper bzw. die Schüttung einen relativ fixierten Platz im Reaktor. Deshalb wird in der englischsprachigen Literatur auch von fixed-bed gesprochen [150]. Das bedeutet, dass die Partikel sich weder gemeinsam, noch einzeln stark bewegen. Dies bietet den Vorteil, dass der mechanische Abrieb der Partikel zwischen einander und mit der Reaktorwand gegen null geht.

Das Gegenstück zum Festbett stellen Wirbelschicht- bzw. zirkulierende Wirbelschicht-Reaktoren dar. Bei ihnen werden die Füllkörper mit dem Gasstrom im Reaktor verwirbelt und transportiert. Es wird dabei auch von einem fluid-bed gesprochen da die Füllkörper in einem fluiden Medium transportiert werden und sich dabei in Gesamtheit selbst wie ein Fluid verhalten [163].

Die Wirbelschicht bietet Vorteile in der Umsetzung von chemischen Reaktionen wie Verbrennungen und Katalysen. Die Verwirbelung sorgt für eine sehr gute Durchmischung und somit dafür, dass sich die Reaktionspartner schneller finden können. Dadurch sind im Vergleich zum Festbett die Umsatzraten höher. Verfahrenstechnisch ist eine Wirbelschicht jedoch schwieriger zu handhaben, da die Strömungsgeschwindigkeiten des Fluidstromes stark abhängig von der Partikelgröße, Form und Dichte sind. Keramische Füllkörper eignen sich häufig nicht besonders gut für Wirbelschichten. Ihr sprödes Bruchverhalten und ihre hohe Härte führen in relativ kurzer Zeit dazu, dass sich die Partikel gegenseitig zertrümmern oder Abrieb am Reaktor erzeugen. Immer feiner werdende Partikel wären in der Wirbelschicht schwer zu kontrollieren und würden ständige Anpassungen der Strömungsparameter erfordern. Des Weiteren führt die Partikelverfeinerung dazu, dass sich auf Grund der höheren Oberfläche Umsatzgeschwindigkeiten verändern, was nicht immer von Vorteil ist.

Das Festbett lässt sich damit für spröde Werkstoffe, zu denen auch die Perowskite dieser Arbeit gehören, besser handhaben. Es muss ausschließlich beachtet werden, dass die Schüttkörper nicht mit dem Gasstrom ausgetragen werden. Vorab kann dazu die Einschätzung gegeben werden, dass es sich anbietet, verhältnismäßig große Partikel in Relation zur einzusetzenden Reaktorgeometrie (Durchmesser) zu verwenden. Es erweist sich für das Festbett ebenfalls als vorteilhaft, dass die Perowskite im Allgemeinen relativ große Dichten (4 bis 6 g/cm<sup>3</sup>) aufweisen.

### 3.4 Mechanische Auswirkungen der O<sub>2</sub>-Speicherprozesse in Perowskitkeramiken

Wie bereits im Kapitel 3.2 angeklungen, kann sich eine Festkörperschüttung in einem thermischen Reaktor immer entweder im Prozess der Entladung oder im Prozess der Beladung befinden<sup>20</sup>.

In den Materialien treten Dehnung zweierlei Art auf. Die erste Form ist die thermisch bedingte Dehnung, bei der in nahezu allen Werkstoffen der mittlere Atomabstand zunimmt. Dieser stellt sich am Minimum der potentiellen Energie ein. Der Verlauf der potentiellen Energie mit dem Abstand der Atome ist asymmetrisch. Dadurch wird den Atomen mit steigender zugeführter kinetischer Energie eine Vergrößerung des mittleren Abstandes ermöglicht, bis die kinetische Energie mit dem Anstieg der potentiellen Energie im Gleichgewicht ist. Bei der regenerativen O<sub>2</sub>-Abgabe und -Aufnahme von keramischen Materialien ist diese nur vermeidbar, wenn ein isothermes Verfahrensschema genutzt und der Partialdruck ähnlich der PSA verändert wird [164].

---

<sup>20</sup>Vergleichend dazu, liegt in einer keramischen Membran zur Sauerstoffabtrennung sowohl der beladene Zustand (sauerstoffreiche Seite) als auch der entladene Zustand (sauerstoffarme Seite) bei erhöhter Temperatur gleichzeitig vor.

Die zweite Form der Dehnung ist die chemische, welche auf dem O<sub>2</sub>-Ausbau beruht. Infolge der Verringerung der Oxidionen fehlen sowohl Bindungskräfte zu den positiven Ladungsträgern und gleichzeitig erhöht sich die Abstoßung der restlichen Kationen, da sie durch die fehlenden Oxidionen weniger voneinander abgeschirmt werden.

Durch die chemische Dehnung werden in dem Material Spannungen erzeugt. Im allgemeinen dehnen sich die Perowskite mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Ausbau aus. Für den Modellfall einer Platte (Membran) geht daraus eine intrinsische Dehnungsbehinderung (Behinderung der räumlichen Krümmung) hervor, welche auf der sauerstoffreichen Seite Zug- und auf der sauerstoffarmen Seite Druckspannungen induziert. Diese Belastungen sind für perowskitkeramische Membranen mit ihrem zweidimensionalen Aufbau auf Grund der relativ hohen chemischen Dehnung [111; 165–167] häufig bauteilzerstörend [110; 168–171].

Die angestrebte regenerative O<sub>2</sub>-Abgabe und -Aufnahme unterliegt ebenfalls beiden Dehnungen, jedoch sind die Partikel deutlich leichter zu handhaben.

Beim mechanischen Aufbereiten der gesinterten grobstückigen Perowskite für diese Arbeit wurde beobachtet, dass diese in kugelhähnliche Partikel mit einem Längen- zu Dickenverhältnis von ca. 1:2 bis 1:3 zerfallen. Dadurch ist jedes Partikel der Schüttung in sich merklich weniger problemfälliger gegenüber Spannungen infolge O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau. In dem Fall, dass solche Spannungen auftreten, können sich diese relativ gleichmäßig radial von außen nach innen in das Partikel oder umgekehrt verteilen. Wenn einzelne Partikel durch die O<sub>2</sub>-Abtrennung Risse bekommen sollten, vergrößert sich damit ihre zugängliche Oberfläche und die O<sub>2</sub>-Bereitstellung wird u. U. verbessert.

### 3.5 Das Prinzip der regenerativen Sauerstoffbereitstellung

Um Sauerstoff regenerativ d. h. zyklisch bereitstellen zu können, muss das Material in der Lage sein reversibel Sauerstoff an sich zu binden. Solche Materialien können, wie beim Chemical Looping Combustion (CLC, Kapitel 2.3) beschrieben, Metalle wie Fe, Cu, Ni oder Al sein. Damit nutzt die CLC die Oxidationsfähigkeit der Metalle aus. Problematisch sind hierbei die hohen Temperaturen, die zur Abgabe des Sauerstoffs benötigt werden und der damit verbundene direkte Transport des Sauerstoffspeichermaterials in die Brennkammer.

Das am weitesten genutzte Feld zum regenerativen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau ist die Katalysatortechnik im Kraftfahrzeug-Bereich (Kfz). Dort wird häufig von sogenannten Drei-Wege-Katalysatoren (TWC)<sup>21</sup> gesprochen. Als am häufigsten genutztes Material dafür kann z. B. CeO<sub>2</sub> [172] genannt werden.

Um das CeO<sub>2</sub> zur Sauerstoffabgabe zu bringen, wird die chemische Reaktion zwischen der jeweiligen zu oxidierenden Gaskomponente und dem Sauerstoff des Ceroxids benötigt. Diese chemischen Reaktionen stellen sehr starke Reduktionsbedingungen dar. Diese liegen in einem als Sauerstoffpartialdruck-Äquivalent (Einbeziehung von reaktiven Gasen wie H<sub>2</sub> oder CO) zu bezeichnenden Bereich von 1·10<sup>-20</sup> bis 1·10<sup>-26</sup> bar [173; 174].

Für die in dieser Arbeit angestrebte Nutzung zur zyklischen Sauerstoffbereitstellung sollen deutlich höhere p<sub>O<sub>2</sub></sub> im Bereich von 1·10<sup>-2</sup> bis 1·10<sup>-5</sup> bar genutzt werden. Unter diesem relativ hohen Sauerstoffpartialdruck ist es nicht möglich eine Abgabe von O<sub>2</sub> des CeO<sub>2</sub> zu erzeugen [111; 175; 176]. Die Perowskite erscheinen dabei als grundsätzlich vielversprechende Materialgruppe. In den 1950er Jahren wurden erste Messungen

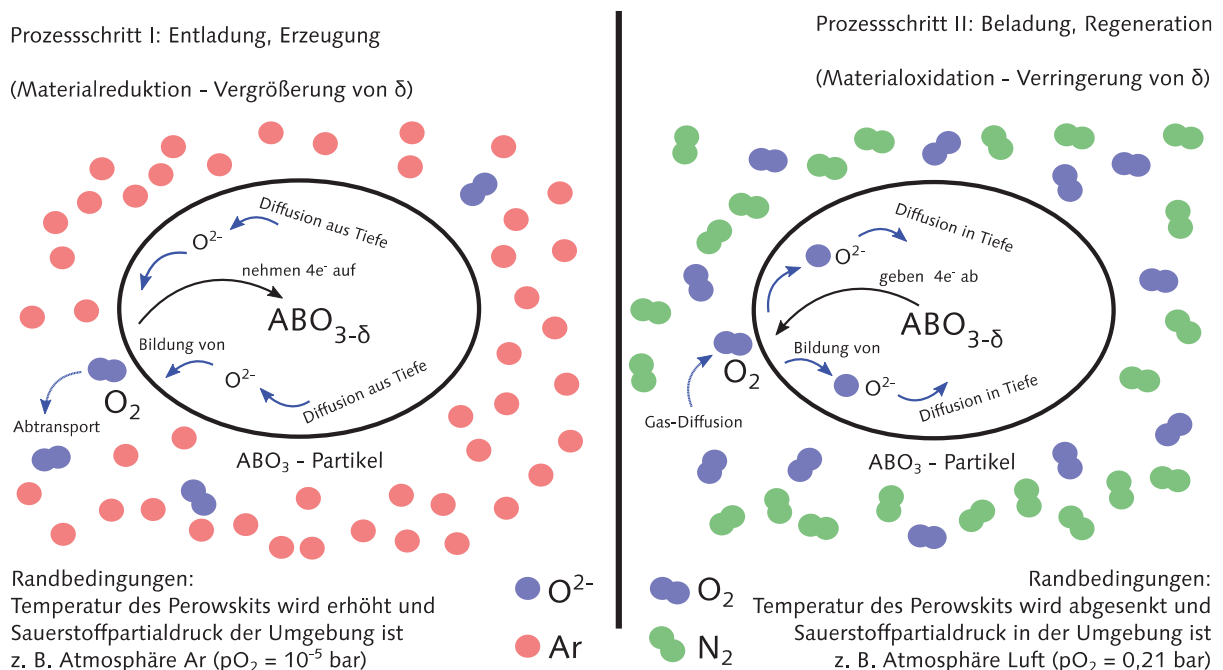
---

<sup>21</sup> Dies ist eine relativ einfache Übersetzung aus dem englischen von Three-Way-Catalyst bzw. Three-way catalytic converter (TWC), welcher als Baugruppe im Abgastakt des Kfz in der Lage ist gleichzeitig CO, NO<sub>x</sub> und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> zu oxidieren.

veröffentlicht in denen Kohlenmonoxid durch Perowskite oxidiert werden konnten [177; 178]. Bereits seit den 1970er Jahren steigt die Anzahl an Publikationen auf dem Sektor der Perowskite stark an [179–181].

Es ist also nötig Materialien ausfindig zu machen, die sich bereits in diesen Sauerstoffpartialdruck-Regionen reduzieren und oxidieren lassen. Durch Kamata [182] wurden Reduzierungsversuche mit Mischungen aus  $N_2$  und Ar durchgeführt. Yamazoe [183] nutzte He als reduktive Atmosphäre, um Perowskite auf ihre  $O_2$ -Abgabe hin zu untersuchen und Patil [184] den Wechsel zwischen Luft, ultrareinem  $N_2$  und  $O_2$ . Damit wurde gezeigt, dass solche relativ moderaten  $p_{O_2}$  bereits in der Lage sind die Materialien zur  $O_2$ -Abgabe zu bewegen. Der zweite wichtige Aspekt ist die betreffende Temperatur, welche nötig ist um die Sauerstoffbereitstellung zu initiieren und am Laufen zu halten. Je niedriger die Temperatur ist, desto besser ist ein solches Material einzustufen, da der Energieaufwand immer eine entscheidende Rolle spielt. Demgegenüber ist die absolute Menge an ausbaubarem Sauerstoff pro Masseneinheit an perowskitischer Keramik die dritte wichtige Größe zur Fixierung. In Abbildung 16 sind die beiden Teilschritte des regenerativen  $O_2$ -Ausbaus und -Einbaus dargestellt. Die Erzeugung des Sauerstoffs im Prozessschritt I verläuft in zwei Teilschritten, welche unmittelbar miteinander gekoppelt sind.

Der erste Teilschritt ist die Diffusion der Oxidionen aus dem Volumen in Richtung Oberfläche. Der zweite Teilschritt ist die Überführung der Oxidionen in ihre molekulare Form ( $O_2$ ) an der Oberfläche der Keramik mit der Abgabe in die Umgebung bei gleichzeitiger Änderung des Oxidationszustandes der B-Kationen ( $e^-$ -Aufnahme).



**Abbildung 16: Funktionsweise der regenerativen Sauerstoffbereitstellung mit Perowskiten**

Im Prozessschritt II laufen die beiden beschriebenen Teilschritte in umgekehrter Reihenfolge ab. Der so erzeugte Sauerstoff ist medizinisch und elektrolytisch völlig frei von Verunreinigungen.

Die Charakterisierung des Ausbauverhaltens und der Reaktion auf Änderung der Umgebungsbedingungen ist Teil dieser Arbeit. Es soll weiterhin erforscht werden, wie sich die Perowskit-Keramiken bei multipler Be- und Entladung verhalten.

## 4 Auswahl der keramischen Materialien

### 4.1 Aspekte zur Auswahl von Perowskit-Systemen

Um die Auswahl der vielfältigen Kombinationen einschränken zu können, wurden bestimmte Kriterien eingeführt, die eine für den Anwendungsfall passende Keramik aufweisen sollte:

- O<sub>2</sub>-Ausbau im p<sub>O2</sub> oberhalb von 1·10<sup>-5</sup> bar
- Sauerstoffaustauschkapazität ( $\Delta\delta$ ) möglichst hoch
- Temperatur zu Initiierung des Sauerstoffaustausches möglichst niedrig
- Mechanische Beständigkeit hinsichtlich Sauerstoffeinbau und -ausbau
- Beibehaltung des Phasenbestandes
- Niedrige Herstellungskosten und leichte Verfügbarkeit der Rohstoffe

Da fluoritische Strukturen und Spinelle häufig gegenüber umgebendem p<sub>O2</sub> beständiger sind, können diese oftmals nicht oberhalb von 10<sup>-5</sup> bar reduziert werden [185].

Die O<sub>2</sub>-Abgabe gelingt oft erst in Anwesenheit von CO, H<sub>2</sub> oder Methan [186–189]. Wenn z. B. von der festen Lösung aus CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> als bestes bekanntes Sauerstoffspeichermaterial berichtet wird, steht dies immer im Zusammenhang mit dem Drei-Wege-Katalysator [190]. Für die Zusammensetzungen die sich im gewünschten p<sub>O2</sub>-Bereich reduzieren lassen, sind hohe Temperaturen (deutlich oberhalb von 900 °C) nötig und die jeweiligen O<sub>2</sub>-Ausbaumengen sind relativ gering [191–193]. Spinelle wie z. B. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> neigen zum Zerfall in metallisches Cu und Hämatit, wenn sie reduzierenden Bedingungen ausgesetzt werden [194].

Strukturen die Elemente seltener Erden wie Pr enthalten, haben niedrigere O<sub>2</sub>-Ausbautemperaturen und können auch bereits im Bereich bis 10<sup>-5</sup> bar reduziert werden [111]. Deren thermische und chemische Dehnung ist jedoch derart hoch, dass die Partikel einer Schüttung bei zyklischen Be- und Entladungen mechanisch nicht standhalten könnten [111; 195–197].

Bei dem YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> wurde eine hohe Bewegungsfähigkeit des Sauerstoffs festgestellt [198]. Auf der Basis dieser Ergebnisse konnten noch weitere Zusammensetzungen präpariert werden. Bei diesen wurde Y gegen Elemente wie Ca, In und aus der Gruppe der Lanthanide (Dy bis Lu) ausgetauscht [199]. Des Weiteren wurde der Co-Gehalt mit Al, Zn oder Fe substituiert. Erst 2006 wurde das YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> auf Sauerstoffspeicherfähigkeit hin untersucht. Es zeigte sich eine sehr große reversible Sauerstoffaustauschkapazität (3 %,  $\delta$  bis zu 1,2) bereits bei Temperaturen von 270 bis 350 °C. Zwischen 400 und 600 °C brach der O<sub>2</sub>-Ausbau vollständig ein und oberhalb davon konnte ein erneutes Einsetzen der O<sub>2</sub>-Abgabe festgestellt werden, was durch die Zersetzung des Materials erklärbar ist. Diese Zersetzung konnte ebenfalls in der Aufheizung in Luft festgestellt werden, obwohl das Material zuvor in Luft präpariert worden ist [200]. Dieses Verhalten lässt auf eine niedrige zyklische Beständigkeit schließen. Mit O<sub>2</sub>-Druckerhöhung auf 100 atm konnte eine Vergrößerung des  $\delta$  auf bis zu 1,46 erreicht werden. Mit Ultrahochdruck (2·10<sup>4</sup> atm) und KClO<sub>3</sub> als zusätzliche Sauerstoffquelle stieg das  $\delta$  auf bis zu 1,56 [201]. Für die technische Anwendung sind diese Erkenntnisse nicht zweckmäßig, da die zu erbringende Pumpenergie dem zusätzlichen Nutzen entgegensteht. Auf dieser Basis wurde, zur Erhöhung der Sauerstoffaustauschkapazität, die Substitution von Y gegen Dy, Yb und Lu durchgeführt. Ausschließlich mit Dy konnte eine noch deutlichere O-Stöchiometrieverringung erreicht



werden [202]. Da bereits das  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  etwa den 40-fachen Preis von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hat, erscheint dieser Weg für die technische Nutzung ebenfalls nicht als zielführend. Die Substituierung von Co durch Al verkleinert das Zersetzungsrisiko, verringert aber gleichweg die Menge des ausbaubaren  $\text{O}_2$ . Es wurde weiterhin belegt, dass Al den Beginn des  $\text{O}_2$ -Ausbaus merklich zu höheren Temperaturen verschiebt [203; 204].

Der Doppelperowskit  $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  zeigt bei der Anwesenheit von 5 Vol.-%  $\text{H}_2$  in der Atmosphäre einen reversiblen  $\text{O}_2$ -Austausch von 3,7 % [190; 205]. Erst 2015 wurde diese Keramik im Bereich  $\geq 10^{-5}$  bar reduziert. Das Material erfährt durch die  $\text{O}_2$ -Beladung und -Entladung starke strukturelle Änderungen [206].

Oxisulfate und Oxisulfide der Lanthanide zeigen ebenfalls hohe  $\text{O}_2$ -Ausbaumengen. Die reinen Oxysulfide sind grundsätzlich nicht geeignet, weil sie im Allgemeinen in unbestimmte Mischungen aus stabilen Oxiden und Sulfaten zerfallen. Des Weiteren ist die Herstellung unter reduzierenden Bedingungen oder unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre nötig. Zur Reduktion der Sulfate wurde ebenfalls 5 Vol.-%  $\text{H}_2$  eingesetzt und die Reversibilität der Reaktion nimmt bereits nach wenigen Zyklen merklich ab [207; 208].

Delafossite sind ebenfalls in der Lage hohe Mengen an  $\text{O}_2$  abzugeben. Im niedrigeren Temperaturbereich sorgt die Ausbildung einer O-Unterstöchiometrie für die  $\text{O}_2$ -Abgabe, analog zu den Perowskiten. Die Menge ist dabei bereits formal geringer, da in der Delafossitstruktur nur zwei anstatt drei Sauerstoffionen vorhanden sind. Die Delafossite zerfallen bei höheren Temperaturen und ausreichendem Angebot an Sauerstoff in Spinelle und einfache Metalloxide [209; 210].

Die metallischen Oxide wie sie z. B. bei der CLC-Technologie (Kapitel 2.3) verwendet werden, benötigen im Allgemeinen hohe Reaktionstemperaturen (800 bis 1200 °C) [211], was energetisch gesehen nicht optimal ist. Die zum  $\text{O}_2$ -Ausbau nötigen atmosphärischen Bedingungen sind dementsprechend hoch (direkter Kontakt zur Flamme).

Für diese Arbeit sind hingegen oxidkeramische Zusammensetzungen (Perowskite) wichtig, die ab möglichst niedriger Temperatur (200 bis 300 °C) über einen breiten Temperaturbereich (bis 1000 °C) Sauerstoff bereitstellen können, ohne dabei mechanisch problematische Phasenumwandlung zu durchlaufen.

Es ist nachweislich möglich, mit Perowskiten bereits im  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich  $\geq 10^{-5}$  bar Sauerstoff zu erzeugen [169; 212; 213]. Die Reversibilität des  $\text{O}_2$ -Ausbaus und -Einbaus der Perowskite unter diesen Bedingungen ist grundsätzlich gegeben. Die Menge an  $\text{O}_2$ , die pro Formeleinheit abgegeben werden kann, ist bei den Perowskiten deutlich höher als bei den meisten anderen Systemen die ihre Kristallstruktur bei der  $\text{O}_2$ -Abgabe nicht verändern [214]. Dadurch sollten sich die Perowskite nach diesen Vorbetrachtungen für die regenerative Sauerstoffbereitstellung eignen.

#### 4.1.1 LSCF-System

Das  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -System (LSCF) wurde bereits 1985 das erste Mal als vielversprechendes Material zur Sauerstoffabtrennung verwendet [215]. Bei dem quasi-quaternären LSCF-System kann von den quasi-binären Systemen  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaCoO}_3$  und  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$  ausgegangen werden. Dabei steigt sowohl bei den quasi-binären, über die quasi-ternären hinzu den quasi-quaternären Zusammensetzungen die O-Leitfähigkeit immer in Richtung höherer Sr- sowie Co-Gehalte an. Die Ausnahme bildet hierbei das  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$ , welches als einziges eine Brownmilleritstruktur aufweist. Dieses zeigt zwar deutlich niedrigere O-Leitfähigkeiten, hat dafür jedoch bei der Reduktion die höchsten  $\text{O}_2$ -Abgabewerte [183]. Nicht eindeutig geklärt ist, warum einer Reversibilität der Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch keine größere Beachtung geschenkt wird.

Im  $\text{LaMO}_3$ -System ( $M = \text{Ni, Mn, Co}$  sowie  $\text{Fe}$  oder  $\text{Cr}$ ) wurde in  $\text{O}_2$ -Abgabeuntersuchungen das B-Kation variiert [216]. Es zeigte sich, dass Verbindungen mit  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  oder  $\text{Co}$  deutliche  $\text{O}_2$ -Abgaben haben. Dabei beginnen  $\text{LaNiO}_3$  und  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$ . Während der  $\text{O}_2$ -Ausbau von  $\text{LaNiO}_3$  bis zur gemessenen Maximaltemperatur von  $850^\circ\text{C}$  kontinuierlich weiter ansteigt, hat  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  sein Ausbaumaximum bereits bei ca.  $650^\circ\text{C}$  erreicht. Das  $\text{LaCoO}_3$  fängt erst bei ca.  $700^\circ\text{C}$  an Sauerstoff abzugeben und erreicht sein Maximum bereits bei  $820^\circ\text{C}$ . Die beiden Zusammensetzungen mit  $\text{Fe}$  und  $\text{Cr}$  zeigen keine  $\text{O}_2$ -Abgabe im untersuchten Temperaturbereich. Die absolute Menge an erzeugbarem Sauerstoff ist bei  $\text{LaMnO}_3$  am größten. Dabei wurde festgestellt, dass die Temperaturen zur Initiierung des  $\text{O}_2$ -Ausbaus mit den Zersetzungstemperaturen der jeweiligen Oxide korrelieren.

Bei den Untersuchungen von quasi-ternären  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3+\delta}$  ( $M = \text{Mn, Co, Fe}$ ) zeigte  $\text{Mn}$  eine Verringerung des  $\text{O}_2$ -Ausbaus sobald kleine Mengen von  $\text{La}$  durch  $\text{Sr}$  substituiert werden [216]. Bei den  $\text{Co}$ - und  $\text{Fe}$ -haltigen Materialien steigt die  $\text{O}_2$ -Abgabe mit steigendem  $\text{Sr}$ -Gehalt deutlich. Die nötige Temperatur zum  $\text{O}_2$ -Ausbau lag bei  $\text{Mn}$  mit ca.  $500^\circ\text{C}$  am höchsten. Aus den  $\text{Co}$ - und  $\text{Fe}$ -haltigen Zusammensetzungen konnten bereits bei Temperaturen um  $100$  bis  $150^\circ\text{C}$  erste Tendenzen zur Sauerstoffabgabe detektiert werden. Das quasi-ternäre  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  hat eine sehr gute Reproduzierbarkeit der wiederkehrenden Abgabe und Aufnahme von  $\text{O}_2$  [212]. Es wurde belegt, dass sich  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ganz ähnlich verhält und bestimmte Randzusammensetzungen (quasi-binäre Systeme) häufig die höchsten  $\text{O}_2$ -Abgabemengen haben. Aus diesen Untersuchungen wurde deutlich, dass die quasi-quaternären Zusammensetzungen in der Regel die besten Phasenstabilitäten haben, wodurch sie sich besser für die regenerative Sauerstofferzeugung eignen.

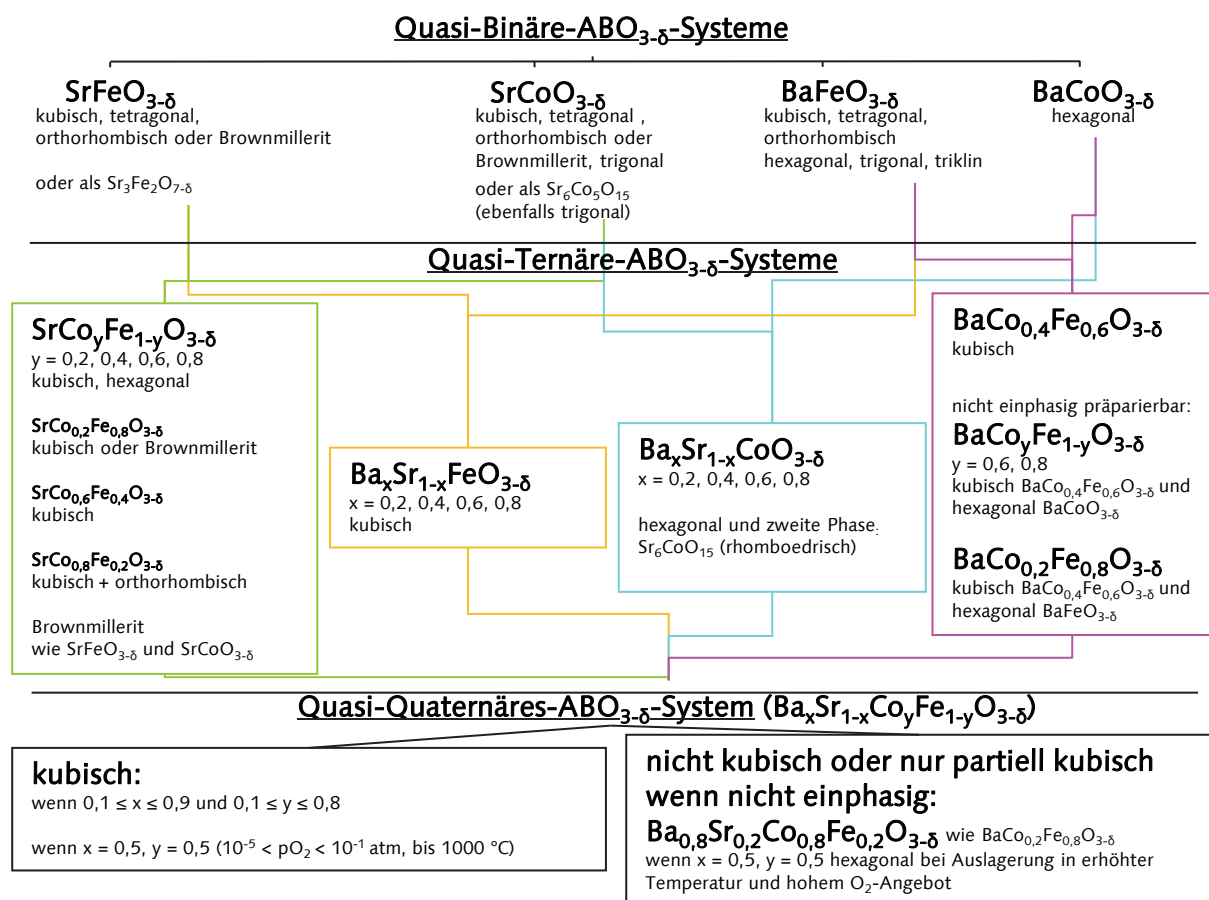
Guntuka [217] untersuchte das LSCF-System thermogravimetrisch als Hochtemperatur-Sauerstoffsorbers. Als partielle Substitution des A-Platzes wurden Elemente der zweiten Gruppe untersucht.  $\text{Sr}$  ist am leistungsfähigsten hinsichtlich der  $\text{O}_2$ -Abgabe. Der vollständige Austausch von  $\text{Sr}$  gegen  $\text{La}$  verringerte bei diesen Messungen zwar die  $\text{O}_2$ -Austauschkapazität aber die Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeiten erhöhten sich. Bei der Veränderung der B-Kationenverhältnisse mit fixierter A-Kationensubstitution wurde eine Zunahme der  $\text{O}_2$ -Aufnahmekapazität mit steigendem  $\text{Co}$ -Gehalt ermittelt. Als Nachteil daraus sank wiederum die  $\text{O}_2$ -Abgabekapazität, was auf eine Verschlechterung der Reversibilität hindeutet. Die Partikel dieser Untersuchungen waren kleiner  $150\text{ }\mu\text{m}$  und eine geschwindigkeitslimitierende Volumendiffusion wurde nicht festgestellt.

#### 4.1.2 BSCF-System

Das  $\text{Ba}_{x-1}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -System (BSCF) wird von den Kationen Ba und Sr auf dem A-Platz besetzt. Den B-Platz teilen sich Co und Fe. Yáng [218] untersuchte dieses System systematisch hinsichtlich seiner Phasenstabilität. Als Ausgangspunkt der Untersuchungen dienten vier quasi-binäre Systeme ( $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ ). Diese Materialien zeigen starke Polymorphie. Wie Abbildung 17 (Ebene 1) belegt, war es möglich über alle Zusammensetzungen bis zu 6 der 7 Kristallsysteme (Ausnahme: monoklin), in Abhängigkeit von T und  $p_{\text{O}_2}$ , zu ermitteln.

Bei der Rekombination von jeweils zwei quasi-binären zu quasi-ternären Systemen kann die kubische Phase bereits teilweise stabilisiert werden (siehe Abbildung 17 in Ebene 2).

Das quasi-quaternäre System des BSCF zeigt deutlich, dass es die höchste kubische Phasenstabilität aufweist (Abbildung 17). Ausschließlich sehr große oder kleine Anteile von Ba bzw. Co führen zu nicht kubischen Phasen.



**Abbildung 17:** Phasenverhalten von  $\text{ABO}_{3-\delta}$  von quasi-binären über quasi-ternären Systemen hin zum quasi-quaternären BSCF [218–248]

#### 4.1.3 SM und CSMF5050

Bereits 1992 stellte Kriegel [249] fest, dass  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  (SM) ganz ähnlich dem  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  als O-Defektphase vorliegen kann [250]. Jedoch waren sehr hohe Bildungs- und Reduktionstemperaturen nötig [251]. Die orthorhombische Phase wird erst oberhalb von 1000 °C von Interesse und die kubische Modifikation kann nur metastabil, durch schnelles Abkühlen oberhalb von 1350 °C, erzeugt werden [249; 252]. Es ist belegt, dass sich die, bei niedrigen Temperaturen, metastabile kubische Phase ab 845 °C recht schnell in die hexagonale umwandelt [253].

Im Bereich um 50 % Besetzung der Sr-Plätze durch Ca konnte die kubische Phase am stärksten stabilisiert werden [254]. Die Untersuchungen zeigten weiter, dass die Reoxidationstemperaturen und -geschwindigkeiten drastisch verringert werden konnten (ca. 400 bis 600 °C) und bei höheren Temperaturen große O-Unterstöchiometrien auftreten.

Von Müller [159] wurde die Stabilisierung der kubischen Phase des  $\text{SrMnO}_3$  beschrieben. Dazu wurden Sr und Mn systematisch substituiert. Auf dem A-Kationenplatz wurden ausschließlich verschiedene Verhältnisse von Ca und Sr präpariert. Die Variation des Ca-Gehaltes zeigte keine signifikanten Einflüsse auf den  $\text{O}_2$ -Ausbau, wie es z. B. beim La/Sr-Verhältnis des LSCF-Systems der Fall ist. Auf dem B-Kationenplatz wurde Mn gegen verschiedene andere Elemente partiell ausgetauscht. Dabei konnte nur mit Fe- und gleichzeitiger Ca/Sr-Substitution die kubische Phase ausreichend stabilisiert werden, was unmittelbar zum CSMF-System führt. Mit steigendem Fe-Gehalt stieg die  $\text{O}_2$ -Abgabe, innerhalb dieser Serie an.

Eine mögliche Veränderung vom kubischen ins orthorhombische Kristallsystem kann beim CSMF-System infolge des Sauerstoffausbaus u. U. nicht ausgeschlossen werden. Dies wird als wenig problematisch eingeschätzt, da diese Umwandlung nur eine stetig steigende Verzerrung darstellt und keine Neuverknüpfung wie bei der hexagonalen Phase des SM [159; 249].

Mit Hilfe der Arbeit von Müller [159] konnte gezeigt werden, dass permanente Sauerstoffvakanzten dazu führen, dass sich temporäre Sauerstoffvakanzten bei Veränderung von  $p_{\text{O}_2}$  und T begünstigt bilden. Weiterhin stellte Müller fest, dass die Art und Menge der A- und B-Kationensubstituenten weniger Einfluss auf die  $\text{O}_2$ -Ausbaumenge haben als erwartet. Als wichtiger kristallisierte sich heraus, dass das Kristallsystem im Bereich der O-Stöchiometrieänderung unverändert bleibt.

Im CSMF-System werden die temporären Sauerstoffvakanzten vorwiegend durch das Mn gebildet [159]. Die Menge der permanenten Sauerstoffvakanzten zeigte keine gravierenden Unterschiede auf die Höhe der Reduktionstemperatur sowie die Menge der Sauerstoffabgabe. Jedoch führt eine höhere Anzahl an permanenten Sauerstoffvakanzten zu einer stärkeren Bildung von temporären Vakanzten bei niedrigerer Temperatur.

Aus den vielversprechenden Ergebnissen ging an der Bauhaus-Universität Weimar 2006 ein Patent zur reversiblen Sauerstoffspeicherung hervor, welches das CSMF-System bereits beinhaltete [255].

Die CSMF5050 Zusammensetzung ermöglicht die höchste  $\text{O}_2$ -Abgabe und hat die größte Menge an Sauerstoffvakanzten in dem System. Die Dehnung des CSMF-Systems ist deutlich geringer als die des LSCF- oder BSCF-Systems, was es als Material für diese Arbeit ebenfalls qualifiziert. In diesem System verringert die A-Kationensubstitution von Sr durch La oder Ba die austauschbare  $\text{O}_2$ -Menge [256; 257].

Mit dem Wissen, dass ein Sr/Ca-Verhältnis von 1:1 die höchsten Stabilitäten aufweist und die Substitution des Mn durch Fe die höchste Beständigkeit bei erhöhter Temperatur und niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  hat [258; 259], variierte Schulz [110] ausschließlich das B-Kationenverhältnis. Es zeigte sich, dass die Menge der permanenten Sauerstoffvakanzten unterhalb von 800 °C merklich anstieg, wenn der Fe-Gehalt auf 0,5 erhöht wurde. Des Weiteren nahm die Aktivierungsenergie zur Bildung von Sauerstoffvakanzten um ca. ein Drittel ab.

## 4.2 Beziehungen und Systematik der ausgewählten Zusammensetzungen

Die Systematik zu den Untersuchungen der O<sub>2</sub>-Abgabe von perowskitischen Keramiken folgt einem Schema der Variation von A- und B-Kationen. Die für diese Arbeit gewählten Abkürzungen der einzelnen Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 aufgetragen. Dadurch soll die Möglichkeit geschaffen werden, Aussagen zu treffen, welche Keramiken sich bei welchen Randbedingungen für die regenerative Sauerstoffbereitstellung eignen.

**Tabelle 1: Systematische A- und B-Kationen Substitution mit der verwendeten Bezeichnungen der ausgewählten Zusammensetzungen**

Zusammensetzung	Kation						
	A-Platz				B-Platz		
	Ca	Ba	Sr	La	Co	Fe	Mn
<u>LSCF5840</u>	-	-	0,40	0,58	0,20	0,80	-
<u>LSCF3860</u>	-	-	0,60	0,38	0,20	0,80	-
<u>LSCF1880</u>	-	-	0,80	0,18	0,20	0,80	-
<u>BSCF8020</u>	-	0,50	0,50	-	0,80	0,20	-
<u>BSCF2080</u>	-	0,50	0,50	-	0,20	0,80	-
SM		-	1,00	-	-	-	1,00
<u>CSMF5050</u>	0,50	-	0,50	-	-	0,50	0,50

Mit dem Blick auf den reversiblen O<sub>2</sub>-Einbau und -Ausbau ist jede der ausgewählten Zusammensetzungen für sich von charakteristischem Interesse.

Die La-haltigen Keramiken haben alle das gleiche B-Kationenverhältnis wie BSCF2080, um die bekannten Nachteile von hohen Co-Gehalten zu minimieren.

Auf dem A-Kationenplatz wird das La/Sr-Verhältnis in drei Stufen variiert, wobei das La zusätzlich noch Kationen (0,02) unterstöchiometrisch ausgelegt wurde. Dadurch kann zum einen verhindert werden, dass minimale Überschüsse zur ungewollten Lanthanhydroxid-Bildung infolge des Kontaktes mit der Umgebungsluft führen. Zum anderen konnte durch das kleine A-Kationen-Defizit eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit gemessen werden [260], was die O<sub>2</sub>-Abgabe möglicherweise erhöhen könnte. Des Weiteren können die Segregation von Sr und die dadurch auftretende mechano-thermischen Beanspruchung verringert werden [261–263].

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden zwei Zusammensetzungen des BSCF-Systems ausgewählt. Bei diesen beiden Zusammensetzungen wird die Substitution der A-Kationen fixiert und die Substitution der B-Kationen invertiert.

Die erste Zusammensetzung des BSCF-Systems ist das BSCF8020. Die beiden Erdalkalielemente teilen sich die A-Kationenplätze zu jeweils 0,5. Die B-Kationen werden bei dieser Zusammensetzung zu 0,8 von Co und zu 0,2 von Fe besetzt.

BSCF8020 wurde für die Untersuchungen dieser Arbeit ausgewählt, weil es eine sehr hohe Vakanzenkonzentration und eine hohe effektive O<sub>2</sub>-Austauschgeschwindigkeits-Konstante ( $k^a$ ) hat [264]. Des Weiteren handelt es sich um eine Zusammensetzung mit sehr hohen O-Diffusionskoeffizienten [265–268]. Es ist das Material, bei dem die bisher höchsten Sauerstoffflüsse für eine dichte Sauerstofftrennmembran gemessen werden konnten [101; 269–271]. Die hohen Diffusionskoeffizienten und die Möglichkeit dieser Zusammensetzung zur theoretischen Unterstöchiometrie von bis zu 2,1 (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>) sind gute Grundlagen das Material als regenerativen Sauerstoffspeicher einzusetzen.

Die hohen Co-Gehalte haben zwar einen Anteil daran, sorgen aber gleichzeitig für starke Reaktivität mit typischen SOFC-Elektrodenmaterialien. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Co als reaktivste Komponente gilt und gleichzeitig verantwortlich für hohe Dehnung gemacht wird [272–275]. Es ist belegt, dass Zusammensetzungen mit hohen Gehalten an Co eher dazu neigen partiell Fremdphase auszubilden (siehe Abbildung 17). Da die Schüttung zur O<sub>2</sub>-Abgabe und -Aufnahme in einem Reaktor zur Durchströmung vorgehalten wird, sind dort chemische Reaktionen mit dem Reaktormaterial zu vermeiden. Bei einem Vergleich der Rohstoffkosten wird deutlich, dass Co die Komponente mit dem höchsten Rohstoffpreis ist. Im Bezug auf die A-Kationen ist das BSCF-System durch Ba sehr empfindlich gegenüber Carbonatisierung [276–279]. Eine A-Kationenunterstöchiometrie an Ba konnte diese Unbeständigkeit nicht unterdrücken [264]. Die Ba-freien Zusammensetzungen (Systeme) dieser Arbeit wurden unter anderem ausgewählt, da sie alle als CO<sub>2</sub>-stabil gelten [277; 278; 280–284].

Das BSCF8020 hat im angestrebten p<sub>O2</sub>-Bereich dieser Arbeit ( $0,21 \geq p_{O_2} \geq 10^{-5}$  bar) keine Phasenumwandlungen [248; 269].

Die grundsätzlichen O<sub>2</sub>-Ausbaukapazitäten und -Einbaukapazitäten des BSCF-Systems sind bereits untersucht worden [285]. Dabei liegt das BSCF8020 im Mittelfeld der absoluten O<sub>2</sub>-Mengen. Es wird weiterhin aufgezeigt, dass mit steigendem Sr-Gehalt die Temperatur zum Sauerstoffausbau sinkt. Bei den Messungen bleibt die Partikelgröße unbeachtet. Die Untersuchungen wurden alle an Pulvern kleiner 10 µm durchgeführt, weil dadurch die Sauerstoffaufnahme und -abgabe als Oberflächenreaktion angesehen und die Volumendiffusion vernachlässigt werden kann. Bei größeren Partikeln besteht ein zunehmender Einfluss der Volumendiffusion, welcher bisher nicht ausreichend bekannt ist und in dieser Arbeit mit betrachtet werden soll.

Als zweite Zusammensetzung wurde aus dem BSCF-System das BSCF2080 ausgewählt. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass es in Relation zum BSCF8020, das gleiche A-Kationen- und ein invertiertes B-Kationenverhältnis hat. Durch die Umkehrung des B-Kationenverhältnisses wird eine Verringerung des Co-Gehaltes um den Faktor 4 erreicht, was sowohl der chemischen Beständigkeit, als auch der Phasenstabilität zugunsten kommt (siehe Abbildung 17). Damit werden das Reaktionsniveau und die Dehnung verringert sowie die Phasenstabilität verbessert. Des Weiteren hat das Co/Fe-Verhältnis einen starken Einfluss auf das Reduktions- und Oxidationsverhalten der Keramik, da jedes B-Kation seine eigenen Redoxpaare ausbildet. Bisher ist nicht eindeutig geklärt, ob ein hoher Co-Gehalt zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung notwendig ist.

Die beiden Perowskite SM und CSMF5050 sind in dieser Arbeit als Referenzkeramiken für Vergleiche hinsichtlich der Besetzung der Kationenplätze einbezogen worden.

SM enthält sowohl auf dem A- als auch B-Kationenplatz nur eine Elementspezies. Für SM ist jedoch im T- und p<sub>O2</sub>-Bereich dieser Arbeit ausschließlich die hexagonale Phase nutzbar. Die Zusammensetzung CSMF5050 wurde für die Untersuchungen ausgewählt, weil sie auf den A- und B-Plätzen jeweils zwei Elemente hat. Mit Ca wird Sr durch ein weiteres Element substituiert, welches die kubische Phase ebenfalls stabilisiert und die CO<sub>2</sub>-Beständigkeit erhöht. Ca gehört wie Ba zu den Elementen der zweiten Gruppe und bringt damit im Gegensatz zu La keine weiteren positiven Ladungen in den Perowskit. Das Co wurde auf dem B-Kationenplatz komplett gegen Mn ersetzt, dadurch können die von Co hervorgerufenen Nachteile vollständig eliminiert werden. Bereits 1985 wurde festgestellt, dass Mn neben Co zu den aktivsten bei der Sauerstoffaufnahme von La-haltigen Perowskiten zählt [216]. Die Einsatzfähigkeit des CSMF5050 als reversibles

Sauerstoffspeichermaterial unterhalb von 800 °C wurde bereits demonstriert [277; 286]. Es zeigte sich zudem, dass das CSMF5050 eine gute chemische Beständigkeit hinsichtlich CO<sub>2</sub> und teilweise auch SO<sub>2</sub> aufweist, was sich positiv auswirkt, wenn Luft zur O<sub>2</sub>-Aufnahme verwendet wird [286]. Es wird jedoch nicht erwartet, dass diese beiden Referenz-Zusammensetzungen gleichwertige Mengen an O<sub>2</sub>-Ausbau realisieren können. Diese Abhängigkeiten zeigen anschaulich, dass allein aus den bisherigen Erkenntnissen keine vollständigen Rückschlüsse auf den reversiblen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau gezogen werden können. Die Materialauswahl beruht daher auf Keramiken, die gemäß Literatur hohe Sauerstoffdiffusion sowie unterschiedliche chemische Beständigkeit aufweisen. In Abbildung 18 ist die Systematik der Variation der A- und B-Kationen aufgetragen.

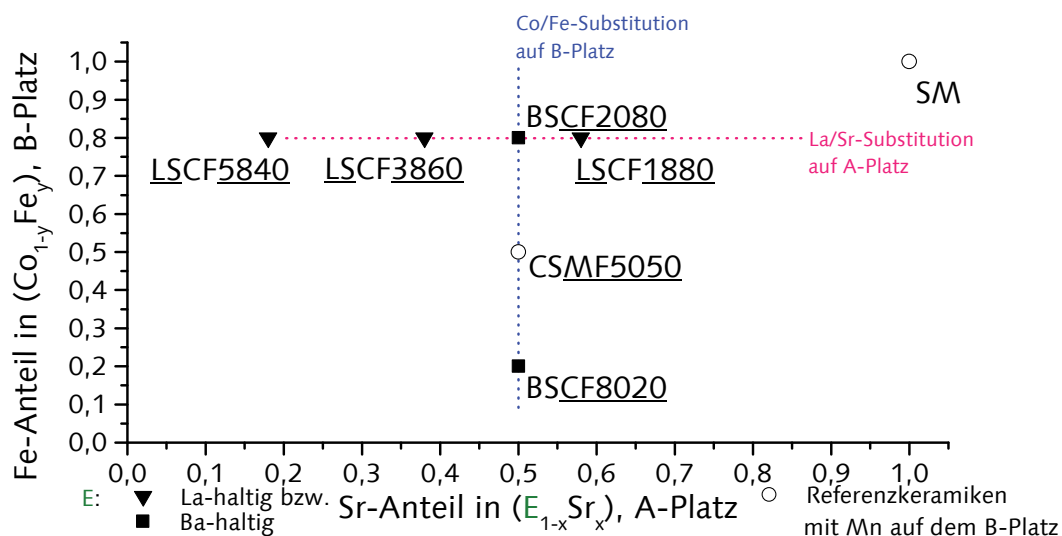


Abbildung 18: Perowskitauswahl zur Charakterisierung des reversiblen Sauerstoffaustauschverhaltens

Alle Systeme sind zwar in ihrer Kationenbesetzung merklich unterschiedlich, aber hinsichtlich ihrer Sauerstoffaustauschverhalten nicht eindeutig charakterisiert.

Das BSCF-System hat die höchsten O-Leitfähigkeiten doch die elektronische Leitfähigkeit ist im Vergleich zum LSCF-System um den Faktor 10 kleiner [264]. Das LSCF-System zeigt gegenüber dem BSCF8020 einen viel stärkeren Anstieg der Oberflächenaktivität, wobei sich in Relation dazu die Oxidationsenthalpie deutlicher verringert [264; 287]. Die beiden Zusammensetzungen SM und CSMF5050 werden für diese Arbeit als Referenzkeramiken mit in die Untersuchungen einbezogen, um Vergleiche und Rückschlüsse ziehen zu können.

## 5 Präparation der Perowskitkeramiken

Die Präparationen unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Rohstoffaufbereitungs-Methoden, wobei die Feinmahlung oder das Sol-Gel-Verfahren herangezogen wurden. Die Ausbildung der „keramischen“ Phasen erfolgte generell durch Pulversinterung an Luft bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Die Feinmahlung ist die charakteristische Aufbereitungsmethode und das Sol-Gel-Verfahren wird partiell eingesetzt, um den Einfluss der Präparationsmethode auf die Materialeigenschaften vergleichen zu können. In dieser Gegenüberstellung werden kommerzielle Perowskitkeramiken mit Informationen zu deren Herstellung einbezogen, um Aussagen zum Verhalten von Großchargen zu ermöglichen.

In Abbildung 19 sind die ausgewählten Materialsysteme zur Charakterisierung der regenerativen Sauerstoffproduktion mit deren Herstellern und der verwendeten Aufbereitungsmethode der Ausgangsstoffe aufgetragen.

Alle drei Zusammensetzungen des LSCF-Systems und das BSCF8020 wurden in dieser Arbeit sowohl mit der Feinmahlung als auch mit dem Sol-Gel-Verfahren mit anschließender Calcinierung eigenständig präpariert. Das BSCF2080, das SM und das CSMF5050 wurden ausschließlich mittels Feinmahlung für die Sinterung vorkonditioniert.

Das kommerzielle BSCF8020 ist von den beiden externen Herstellern ebenfalls durch Feinmahlung und Sinterung hergestellt worden.

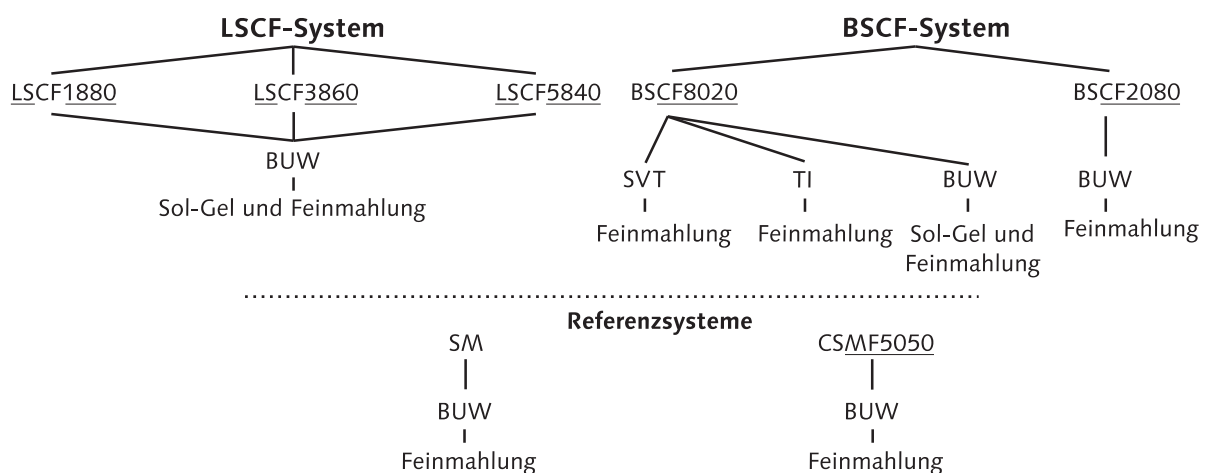


Abbildung 19: Ausgewählte Materialzusammensetzungen und eingesetzte Rohstoffaufbereitungs-Methoden (Hersteller: BUW = Bauhaus-Universität Weimar (diese Arbeit), TI = Treibacher Industrie AG, SVT = Sommer-Verfahrenstechnik GmbH) und der Rohstoffaufbereitungsmethode

### 5.1 Aufbereitung der Ausgangsstoffe und Sinterung

#### 5.1.1 Verfahren der Feinmahlung der Rohstoffe

Als Feinmahlung wird in dieser Arbeit der erste Schritt der klassischen Herstellung von Keramiken bezeichnet. Bei dieser spielt die mechanische Vorkonditionierung (Mahlung) der Ausgangsmaterialien eine entscheidende Rolle zum erfolgreichen Präparieren der gewünschten Keramik. Der Festphasen-Sinterprozess bewerkstelligt die Strukturbildung ausschließlich durch Diffusion von Komponente A zu B und umgekehrt. Dies bedeutet, dass alle beteiligten Komponenten möglichst kurze Wege voneinander entfernt sein sollten, um in endlicher Zeit zueinander finden zu können. Zum einen kann dies mittels feiner Pulver jeder Komponenten gewährleistet werden, weil durch die Pulverfeinheit die reaktive



Oberfläche stark ansteigt. Zum anderen müssen die Komponenten möglichst homogen miteinander vermischt sein, denn auch feinste Pulver die nacheinander zusammen in den gleichen Sintertiegel eingewogen wurden, haben nur eine vergleichsweise geringe Kontaktzone zwischen den jeweiligen Komponenten.

Um die Partikelgröße der Pulver klein und die Kontaktfläche möglichst groß werden zu lassen, bietet sich ein adäquater Feinmahlvorgang an. Bei diesem werden die eingewogenen Ausgangsstoffe gleichzeitig in einem Mahlgefäß zerkleinert und homogenisiert. Die Feinmahlung zerstört in diesem Arbeitsgang gleichzeitig Agglomerate, bei denen zwar feinste Partikel vorhanden sind, diese aber makroskopisch und reaktiv als ein großes Partikel mit kleiner Oberfläche wirken.

Eine Feinmahlung hat eine Vielzahl von Einflussparametern, die das Ergebnis merklich beeinflussen. Die Mahlbehältergröße limitiert die einwiegbare Menge an Ausgangsstoffen. Wird diese Menge überschritten minimieren sich sowohl Mahl- als auch der Homogenisierungseffekt. Die Drehzahl und die Zeit der Mahlung, als weitere Faktoren, sind ebenfalls zu optimieren. Besonders bei temperaturempfindlichen Rohstoffen sind lange Mahlzeiten mit hohen Drehzahlen problematisch. Um hohe Temperaturen zu vermeiden, können sogenannte Mahlhilfsmittel eingesetzt werden.

Da viele Ausgangsstoffe zu starker Agglomeration neigen, kann mit Mahlhilfsmitteln eine Suspension erzeugt werden. Die Mahlhilfsmittel erhöhen die Gleitfähigkeit der Partikel untereinander sowie die Wandreibung mit dem Mahlwerkzeug. Mahlhilfsmittel können je nach Mahlgut z. B. Wasser, Isopropanol, Ethanol sein. Nach der Trocknung wurde das so erzeugte Pulver im Kammerofen (LH30-14-3PH) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf die jeweilige Sintertemperatur aufgeheizt, für 10 Stunden gehalten und anschließend bis 250 °C im Ofen abgekühlt. Die Abkühlung bis auf Raumtemperatur wurde im Exsikkator vollzogen um Luftfeuchte auszuschließen.

Im letzten Schritt wurden die hergestellten Keramiken in der Scheibenschwingmühle (Retsch GmbH RS 200 700 U/min, 15 min) unter Zugabe von 10 % Isopropanol bezogen auf die feste Sintergutmenge aufgemahlen, anschließend im Trockenschrank (Binder GmbH FD 53) bei 70 °C getrocknet und kleiner 36 µm abgesiebt.

#### 5.1.2 Sol-Gel-Verfahren (Pechini-Methode)

Die Sol-Gel-Technik gehört zu den Methoden, die aus gelösten Ausgangsstoffen ein festes Produkt erzeugen. Eine patentierte Abwandlung der Methode, ist als Pechini-Verfahren bekannt [288]. Es werden in der Regel Metallionen enthaltende lösliche Komponenten (Nitrate, Carbonate oder Oxide) in dem für die Keramik erforderlichen Anteilsverhältnissen unter Zugabe eines entsprechenden Lösungsmittels (z. B.  $\text{HNO}_3$ , Th. Geyer GmbH & Co. KG, 65 % p. a.) in Lösung gebracht. Anschließend werden die gelösten, metallischen Kationen mit Zitronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3(\text{OH})_4$ , Merck Schuchardt OHG,  $\geq 99\%$ ) komplexiert und die Komplexe mit Ethylenglycol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , VWR Prolabo, 98 %) einer Polykondensation unterzogen (Polymerbildung). Durch die Polykondensation bildet sich zunächst das „Sol“, welches durch weitere Reaktion und Einengung infolge Temperaturzuführung (120 bis 150 °C) in ein „Gel“ übergeht. Dieser Vorgang ist in Abbildung 20 dargestellt. Das so produzierte Gel wurde anschließend bei 200 °C im Trockenschrank (FD 53) für 24 Stunden getrocknet.

Danach wurde die organische Matrix bei Temperaturen von 400 °C (5 h, Luft) zerstört. Die 400 °C sind in Versuchen als optimale Temperatur ermittelt worden. Dazu wurden Gele gleichen Ansatzes bei verschiedenen Temperaturen auf Masseverlust und der anfänglichen

Ausbildung keramischer Phasen untersucht. Oberhalb von 400 °C war kaum mehr Masseverlust zu messen. Es konnten auch noch keine röntgenographischen Beugungsmaxima gefunden werden, die auf eine partielle Phasenbildung hindeutet.

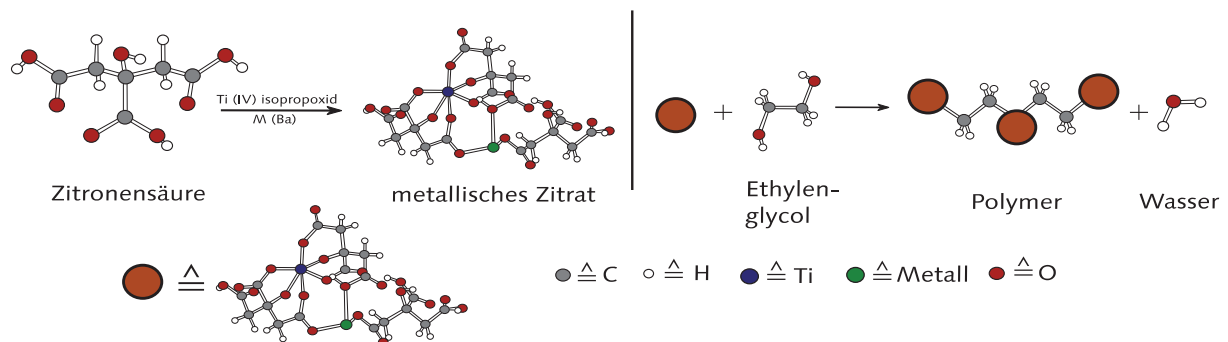


Abbildung 20: Sol-Gel-Methode nach [289] am Beispiel des Bariumtitanats

Das so erhaltene poröse Vorprodukt wurde anschließend mit 10 % Isopropanol (VWR Prolabo, 99,8 % p. a.) in der Scheibenschwingmühle RS 200 (700 U/min, 15 min) pulverisiert. Die Sinterung, die abschließende Aufmahlung und die Siebung ( $< 36 \mu\text{m}$ ) der Materialien wurde analog der Feinmahlung durchgeführt.

Das Sol-Gel-Verfahren ist in seinen Ablaufschritten relativ aufwendig, bietet aber u. U. den Vorteil, dass die Sintertemperaturen niedriger und die Sinterzeiten kürzer sind. Dies wird damit begründet, dass durch das Lösen und Komplexieren die Kationen bereits im höchsten Maße homogen (auf molekularer Ebene) verteilt vorliegen.

## 5.2 Herstellungsbedingungen der Proben des LSCF-Systems

Die Präparation der Zusammensetzungen LSCF5840, LSCF3860 und LSCF1880 erfolgte sowohl über die Feinmahlung als auch über das Sol-Gel-Verfahren.

Für die Präparation der drei LSCF-Zusammensetzungen mittels der Feinmahlung wurden die Ausgangsstoffe ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , eigene Präparation, p. a.), Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %), Eisen(III)oxid rot ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Laborchemie Apolda, p. a. rein, 98+ %) und Tricobalttetetraoxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Laborchemie Apolda, rein, 98+ %) verwendet.

Die eigentliche Herstellung der Keramiken wurde wie in Kapitel 5.1 beschrieben durchgeführt. Als Sintertemperatur wurde 1200 °C (10 h, Luft) gewählt, da sich die Zusammensetzungen des LSCF-System bei dieser Temperatur präparieren lassen [290]. Oberhalb von 1200 °C wurde zudem eine starke Porositätsbildung infolge Sauerstoffabgabe und Aufschmelzung durch eine Schmelzpunkt-Erniedrigung im Phasendiagramm von  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ - $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  festgestellt [291].

Um die LSCF-Keramiken durch das Sol-Gel-Verfahren herzustellen, wurden Lanthan(III)oxid ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , eigene Präparation, p. a.), Strontiumoxid ( $\text{SrO}$ , eigene Präparation, p. a.), Cobaltpulver (Co, VEB Laborchemie Apolda, p. a.) und Eisenpulver (Fe, VEB Laborchemie Apolda, p. a.) verwendet.

$\text{SrO}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$  wurden durch Decarbonatisierung bei 1300 °C für 10 Stunden an der Luft aus  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %) und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Alfa, 99,9 %) hergestellt.

In Abbildung 21 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der calcinierten Ausgangsstoffe dargestellt. Das Lanthancarbonat wurde vollständig zu  $\text{La}_2\text{O}_3$  zersetzt.

Das  $\text{SrCO}_3$  wurde ebenfalls komplett zu  $\text{SrO}$  umgewandelt und bildete mit dem mullitkeramischen Calcinierungstiegel eine geringe Menge ( $< 3 \%$ ) an strontianitischem Gehlenit ( $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ). Die eigentliche Präparation der Materialien wurde, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, durchgeführt. Als Sintertemperatur wurde analog zur Feinmahlung  $1200^\circ\text{C}$  (10 h, Luft) gewählt.

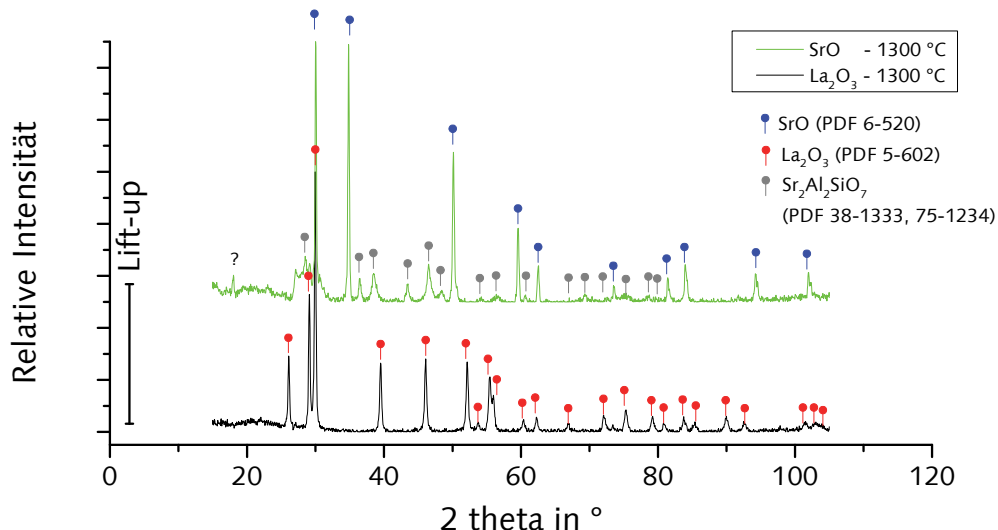


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der mittels thermischer Behandlung bei  $1300^\circ\text{C}$  (10 h, Luft) selbst calcinierten  $\text{SrO}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$

### 5.3 Herstellungsbedingungen der Proben des BSCF-Systems

#### BSCF8020

Da am BSCF8020 in den letzten Jahren bereits hohes Forschungsinteresse gezeigt wurde, ist eine große Auswahl an Literatur zur Präparation zu finden.

Um die Einflüsse der Präparation auf die Eigenschaften des Materials charakterisieren zu können, wurde BSCF8020 nach dem im Kapitel 5.1.2 allgemein beschriebenen Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Ziel war es, die Sintertemperatur zur Ausbildung der gewünschten BSCF8020-Phase merklich zu verringern. Für diese Zusammensetzung wurden  $\text{BaCO}_3$  (Alfa Johnson Matthey GmbH, 99,8 %),  $\text{SrO}$  aus der Decarbonatisierung von Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %) bei  $1300^\circ\text{C}$ , Co-Pulver (100 %) und Fe-Pulver (100 %) verwendet.

Beim Lösen des  $\text{BaCO}_3$  in einer Mischung aus 100 g doppelt entionisiertem Wasser und  $\text{HNO}_3$  (Th. Geyer GmbH & Co. KG, 65 % p. a.) stellte sich nach der Lösung ein weißer Niederschlag ein. Es wird darauf geschlossen, dass ein Bariumnitrat ausfällt, da dieses von den Nitraten der verwendeten Kationen die niedrigste Löslichkeit aufweist. Als Gegenexperiment wurde vor dem Versuch jedes Ausgangsmaterial in  $\text{HNO}_3$  einzeln erfolgreich auf die Lösbarkeit geprüft. Demnach entsteht erst durch die weiteren gelösten Kationen (fremdionische Zusätze) der Niederschlag.

Das Bariumnitrat ist zwar weniger löslich als die anderen möglichen Nitrate, zeigt aber trotz alledem eine hinreichende hohe Löslichkeit. Aus diesem Grund wurden, trotz des Niederschlags, die Zitronensäure und das Ethylenglycol zugegeben. Während des Einsetzens der Kondensationsreaktion löste sich der Niederschlag vollständig auf. Zur Sinterung ist das Material in einem ersten Schritt auf  $900^\circ\text{C}$  (5 K/min, Luft) aufgeheizt worden. Diese Temperatur wurde für 10 Stunden gehalten. Anschließend wurde der Ofen

inklusive Sinterprodukt mit natürlicher Konvektion auf 250 °C abkühlt. Die weitere Abkühlung bis auf Raumtemperatur ist im Exsikkator vorgenommen worden. Da diese Temperatur noch nicht zur vollständigen Bildung ausreichte, wurde ein zweiter Sintervorgang bei 1125 °C (10 h, Luft) [292] angeschlossen.

Für die Herstellung über Feinmahlung wird für diese Arbeit weitgehend auf ausgewählte Erfahrungen aus der Literatur zurückgegriffen [218; 292]. Dafür wurden Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99+ %), Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %), Eisen(III)oxid rot ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Laborchemie Apolda, rein, 98+ %) und Tricobalitetetraoxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Laborchemie Apolda, rein, 98+ %) verwendet. Der Sinterablauf wurde wie in Kapitel 5.1 durchgeführt. Die Sintertemperatur wurde auf 1125 °C festgelegt, da sich die Dichte des BSCF8020 ab dann auf ein Plateau ( $\leq 98$  % der Reindichte) einpegelt [95; 293].

#### BSCF2080

Mit BSCF2080 ist eine keramische Zusammensetzung aus dem BSCF-System einbezogen worden, um die möglichen Auswirkungen des invertierten B-Kationenverhältnisses ( $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) mit in die Betrachtungen einfließen lassen zu können. Aus den Informationen, die bei der Präparation von BSCF8020 gewonnen wurden, ist das BSCF2080 ausschließlich mittels Feinmahlung präpariert worden. Dazu wurden die gleichen Ausgangsmaterialien wie für das BSCF8020 im angepassten stöchiometrischen Verhältnis verwendet. Die Homogenisierung der Ausgangsstoffe, die Sinterung sowie die nachträgliche Probenaufbereitung wurden ebenfalls analog dem BSCF8020 durchgeführt, um ein möglichst vergleichbares zweites Material zu erhalten.

#### BSCF8020(TI)

Das BSCF8020, welches von der Firma Treibacher Industrie AG (TI) geliefert wurde, ist ebenfalls mit der Feinmahlung und Sinterung an der Luft hergestellt worden. Über die Ausgangsmaterialien liegen keine Informationen vor. Die spezifische Oberfläche ist mit  $1,70 \text{ m}^2/\text{g}$  und der mittlere Partikeldurchmesser ( $d_{50}$ ) mit  $10 \mu\text{m}$  angegeben worden.

#### BSCF8020(SVT)

Über die Herstellungsbedingungen des durch Sommer-Verfahrenstechnik GmbH (SVT) zur Verfügung gestellten BSCF8020 konnten folgende Informationen gesammelt werden. Die Herstellung wurde von der Firma Conrad Liphard & Söhne GmbH realisiert. Dazu wurden von SVT speziell preiswerte Ausgangsstoffe ausgewählt, um ein ebenso kostengünstiges Reaktionsprodukt zu erhalten, welches die gewünschten Eigenschaften des BSCF8020 aufweist.

Als Ausgangsmaterialien wurden Pulver (der Hersteller nutzt eigene Bezeichnungen) von Bariumcarbonat Typ B ( $\text{BaCO}_3$ , Pulver) und Strontiumcarbonat Typ B ( $\text{SrCO}_3$ , Pulver) der Firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co KG eingekauft.

Bei dem gelieferten Bariumcarbonat wurde eine Reinheit an  $\text{BaCO}_3$  von mindestens 97 % sowie max. 1,40 % SrO und 0,60 % Schwefel ( $\text{SO}_3$ ) angegeben. Aus den Herstellerangaben wurde deutlich, dass die Granulate der beiden Ausgangsstoffe durchaus noch  $\text{Na}_2\text{O}$  in der Größenordnung bis 0,5 % enthalten können. Die eigene Analyse mittels XRD (X-Ray Diffraction) und RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) stimmt damit weitgehend überein. Na wurde als Nebenbestandteil in den Pulvern mit 0,75 % gefunden.

Das Strontiumcarbonat hat laut Herstellerangaben einen Anteil größer 96,5 % an  $\text{SrCO}_3$ . Als weitere Bestandteile wurden  $\text{BaCO}_3$  bzw.  $\text{BaO}$  mit weniger als 2,5 bzw. 1,9 % und S (als  $\text{SO}_3$ ) mit max. 0,5 % angegeben. Des Weiteren befinden sich noch Anteile von Ca und Si im Bereich von je 0,1 % in dem Material. Mit eigenen XRD und RFA Messung konnte dies bestätigt werden.

Als Co-Komponente wurde Cobaltoxid der Firma OMG Kokkola Chemicals Oy verwendet. Der Hersteller wies die verwendete Charge mit 72,4 % Co aus. Der größte Nebenbestandteil ist Na mit 0,44 %. Die XRD- und RFA-Analysen bestätigten diese Ergebnisse. Zusätzlich wurde noch ein Anteil von 0,3 % Al detektiert.

Bei dem vorliegenden Cobaltoxid wurde röntgenographisch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Hauptphase ermittelt. Es konnten einige Beugungsmaxima nicht der Hauptphase zugeordnet werden und bilden somit eine merkliche Verunreinigung. Diese weiteren Reflexe konnten einem Natriumkobaltoxid ( $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ , PDF/ICSD - 711281/9992) zugeordnet werden. Nach quantitativer Phasenanalyse besteht das cobalthaltige Ausgangsmaterial zu  $90 \pm 5$  % aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $10 \pm 5$  %  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ . Durch Rückrechnung des mittels RFA gefundenen Na wird diese quantitative Analyse unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen der Messmethoden bestätigt. Es konnten noch weitere Verunreinigungen von Ni, Fe, Cu, Mn, Mg, Ca sowie S und Cr detektiert werden, diese sind aber in ihren Anteilen zu klein um röntgenographisch sichtbare Phasen zu erzeugen.

Als Eisenlieferant für die Keramik wurde Eisenoxid 920 gelb (48000) der Firma Kremer Pigmente GmbH ausgewählt. Für diese Pigmente wird bei der Lieferung keine weitere Zusammensetzung angegeben. Aus der RFA-Analyse wurde zusätzlich zu dem erwarteten Fe noch 0,61 % Ti, 0,1 % Si sowie 0,64 % S (als  $\text{SO}_3$ ) detektiert. Nach röntgendiffraktometrischer Analyse ist das Pigment ein Eisen(III)-oxidhydroxid ( $\text{FeOOH}$ , PDF/ICSD - 290713/71810) ohne weitere Fremdphasen durch die zusätzlichen Elemente.

Zur Präparation wurden die Rohstoffe eingewogen und in einem Rotationsmischer (Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG) halbtrocken homogenisiert. Der Begriff halbtrocken ist nach Berger [294] durch einen Wassergehalt von 6 bis 10 % definiert. Die halbtrockene Masse wurde anschließend als NF2-250/124/64 mm gepresst. Die Formsteine wurden auf einen Wagen eines Herdwagenofens mit Versatz quer und längs gestapelt, sodass Hohlräume zwischen jedem Stein entstanden. Als Sinterunterlage wurde hochreines  $\text{MgO}$  verwendet.

Für den Brennvorgang wurde der Ofen nach dem Prinzip der direkten Beheizung genutzt. Dazu wird das Brennergas unmittelbar in der Ofenkammer im Beisein des Sintergutes verbrannt. Dabei wurde das Gas so eingedüst, dass es zwischen Sintergut und Kammerwand verbrannte. Nach diesem Prinzip ist grundsätzlich davon auszugehen, dass der Gasraum in der Brennkammer eher einen geringeren Sauerstoffgehalt als die Umgebungsluft hat, da Brenner/Öfen dieser Art mit einer Luftzahl ( $\lambda$ ) von 1 bis 1,05 arbeiten.

Der Brennraum wurde bis auf 1200 °C aufgeheizt und anschließend für 24 Stunden gehalten. Der Ofen inklusive des Brenngutes wurde anschließend bis auf 400 °C abgekühlt. Danach ist das Brenngut aus dem Ofen gefahren und an der Luft bis auf Raumtemperatur heruntergekühlt worden. Das gesinterte Material wurde anschließend mit einem Backenbrecher vorgebrochen und in einem zweiten Brechergang feingebrochen. Mittels XRD wurde das erhaltene Produkt auf den Phasengehalt an BSCF8020 überprüft. Die Messungen zeigten einen unvollständigen Umsatz der Ausgangsstoffe. Aus diesem

Grund wurde das gebrochene Material ein zweites Mal im gleichen Ofen nach dem gleichen Verfahrensablauf bei 1200 °C gesintert. Nach der zweiten Sinterung konnte das BSCF8020 wie es für diese Arbeit vorliegt ermittelt werden.

#### **5.4 Herstellungsbedingungen der Proben von SM und CSMF5050**

Die Präparation der beiden Referenz-Zusammensetzungen (SM und CSMF5050) erfolgte einheitlich über die Feinmahlung. Für das SM wurden die Ausgangsstoffe Strontiumcarbonat ( $\text{SrCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %) und Mangancarbonat ( $\text{MnCO}_3$ , Aldrich Chemical Company Inc., 99,9+ %) entsprechend der nötigen anteiligen Mengen unter Berücksichtigung ihrer Reinheiten berechnet und einzeln eingewogen.

Für das CSMF5050 wurden die beiden Ausgangsstoffe, die bereits beim SM verwendet wurden, durch Eisen(III)oxid rot ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Laborchemie Apolda, p. a. rein, 98+ %) und Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ , Riedel-De Haen AG, p. a., 99+ %) erweitert und ebenfalls nach den berechneten Massenverhältnissen eingewogen.

Die Homogenisierung der Ausgangsstoffe jedes Ansatzes wurden analog zum Kapitel 5.1.1 durchgeführt.

Die Rohmischung wurde in einem Platintiegel im Kammerofen (HT12-17 Nabertherm) auf 1300 °C (5 K/min, Luft) aufgeheizt und für 4 Stunden decarbonatisiert.

Nach der Abkühlung wurde die verbliebene Masse in der Scheibenschwingmühle erneut homogenisiert (700 U/min, 15 min, 10 % Isopropanol Zugabe). Das erhaltene Vorprodukt wurde anschließend im HT12-17-Ofen bis auf 1450 °C (Luft) aufgeheizt. Die Haltezeit betrug 10 Stunden. Anschließend wurde nach dem üblichen Ablauf abgekühlt und zu Pulver aufbereitet.

## 6 Methoden der Materialcharakterisierung

### 6.1 Röntgendiffraktometrie

Für die röntgenographischen Untersuchungen kam das Pulverdiffraktometer XRD 3003 TT MZ VI mit Szintillationszählrohr der Firma Seifert GmbH zum Einsatz. Innerhalb dieser Untersuchungen arbeitete es mit der klassischen Bragg-Brentano-Anordnung.

Als Quelle für die Röntgenstrahlen stand eine Cu-Röntgenröhre zur Verfügung ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 1,540598 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , Cu-K $\alpha_2$ -Strahlung wird rechnergestützt unterdrückt). Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden im  $2\theta$ -Bereich von  $22$  bis  $140^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,03^\circ$  und einer Zähldauer von  $5 \text{ s}$  aufgezeichnet.

Nach Kleber [295] sind Röntgenstrahlen ein Teil des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung und umfassen einen Wellenlängenbereich von  $\approx 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  bis  $\approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ . Sie werden zu größeren Wellenlängenbereichen vom ultravioletten Licht und zu kleineren Wellenlängen vom Bereich der  $\gamma$ -Strahlen abgegrenzt. Nach der Beziehung  $f = c/\lambda$  errechnen sich in etwa Frequenzen ( $f$ ) von  $1 \cdot 10^{18}$  bis  $1 \cdot 10^{20} \text{ Hz}$ .  $\lambda$  beschreibt die Wellenlänge und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Treffen Röntgenstrahlen im Winkel  $\theta$  auf die Oberflächen eines Kristalls, wird ein Teil durch die erste Atomlage gestreut. Der nichtgestreute Teil läuft weiter bis zur nächsten Atomlage und wird dort erneut gestreut. Der Rest erreicht die dritte Lage und so weiter. Als Beugung wird an dieser Stelle der kumulative Effekt der Streuung durch die, in regelmäßigen Abständen auftretenden Zentren des Kristalls genannt.

Die geometrische Bedingung in Gleichung 3, welche die Winkel der maximalen Verstärkung darstellt, wurde schon 1913 von den englischen Physikern W. H. und W. L. Bragg angegeben und wird seitdem als Bragg-Gleichung bezeichnet [296].

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Gleichung 3

Daraus wird deutlich, dass die Beugung von Röntgenwellen nach Bragg vereinfachend als Reflexion von Röntgenstrahlen beschrieben werden kann [295].

In Abbildung 22 werden die Wellen zur Erklärung des folgenden Abschnitts in Form eines Strahls als Tangente der Röntgenwelle dargestellt. Durchdringt eine Röntgenquelle einen Kristall und trifft unter dem Winkel  $\theta$  auf eine Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand  $d$ , wird an jeder Netzebene eine gewisse Menge an Intensität der einfallenden Welle spiegelnd reflektiert.

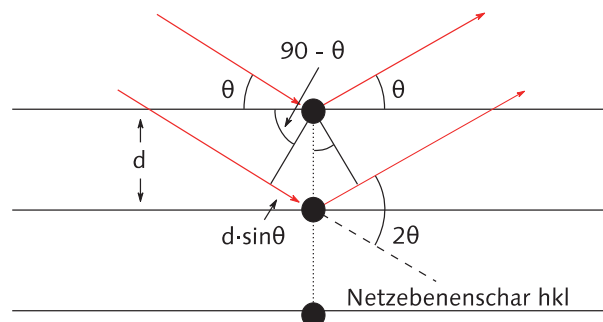


Abbildung 22: Netzebenenschar mit Abständen ( $d$ ) und Winkelbeziehungen der Bragg-Gleichung

Wenn die reflektierten Wellen phasenrichtig bzw. im Gangunterschied immer um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  verschoben sind, entsteht konstruktive Interferenz. Reflexe (genauer Beugungsmaxima) sind nur dann beobachtbar, wenn die Bragg-Gleichung zutrifft.

Der Rückschluss daraus zeigt den Zusammenhang, dass in Gleichung 3 die „Reflexion“ nur dann stattfindet, wenn der Winkel  $\theta$  (Glanzwinkel) zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene  $d$  ganz bestimmte Werte annimmt. Diese sind spezifisch für jeden Netzebenenabstand ( $d$ ) des Kristalls und der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung [297].

Die qualitative Phasenanalyse wurde mit RayfleX (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH) und der powder diffraction files (pdf-2) Datenbank durchgeführt. Zur quantitativen Phasenanalyse wurde die Software AutoQuan (XRD Eigenmann GmbH) mit Strukturdaten aus der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) genutzt.

Mit dieser kann nach der Rietveld-Methode durch Strukturmodelle das Röntgenbeugungsdiagramm einphasiger und mehrphasiger kristalliner Proben angenähert werden. Durch die simulative Berechnung wird für jede Messung der Unterschied zwischen der gemessenen und einer Kurve des Reinstoffes, auf der Basis von phasenspezifischen Parametern, minimiert [298; 299]. Dafür kann z. B. die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet werden. Die Güte der jeweiligen Anpassung wird häufig zur Bewertung der Profilübereinstimmung herangezogen.

Es besteht für mehrphasige Zusammensetzungen die Möglichkeit, Aussagen über die einzelnen Mengenanteile zu errechnen. Es ist möglich mit der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse die Hauptbestandteile von Proben mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 % zu bestimmen [297; 300; 301].

## 6.2 Atomemissionsspektroskopie

Für die Bestimmung der Kationenstöchiometrie wurde die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES = inductively coupled plasma optical emission spectrometry) genutzt.

Diese Methode gehört zur Gruppe der Atomemissionsspektroskopien. Das induktiv gekoppelte Plasma erzeugt eine doppelt so hohe Temperatur wie die einer Verbrennungsflamme. Durch die hohe Temperatur und die relativ inerte Ar-Umgebung werden Interferenzen beseitigt, die bei der Flammenspektroskopie auftreten. Die höhere Stabilität der Plasmatemperatur spielt die entscheidende Rolle für die erhöhte Messfeinheit. Wenn eine Probe das Anregungsmedium stark abkühlt, würde sich damit die Anregungsbedingung ändern. Diese Veränderung würde wiederum unmittelbar zu deutlich höherer Streuung der Messergebnisse führen. Eine einzige Kombination von Anregungsbedingungen erzeugt bereits für viele Elemente ausreichend gute Spektren, was bedeutet, dass viele Elemente gleichzeitig nachgewiesen werden können.

Auf dem Transport zum Ar-Plasma besteht die Möglichkeit das Probe-Aerosol komplett zu trocknen (Ultraschallverneblung), sodass das Plasma kein Lösungsmittel mehr verdampfen muss. Damit steht weiterhin die komplette Energie zur Atomisierung zur Verfügung, was der Konstanz der Plasmatemperatur zugutekommt und die Nachweisgrenze um eine weitere Zehnerpotenz verbessert.

Für die Messungen wurden pulverförmige Proben ( $< 36 \mu\text{m}$ ) in Säure gelöst. Das unter Laborbedingungen hergestellte BSCF8020 ist in HCl schnell lösbar. Bei der BSCF8020 Hersteller-Variante von SVT konnte mit HCl keine vollständige Lösung erreicht werden.



Aus diesem Grund wurden verschiedene weitere Aufschlussarten zur Probenvorbereitungen für ICP-Untersuchungen durchgeführt. Von den getesteten Aufschlüssen (Salzsäure-, Salpetersäure-, Königswasser-, Flusssäure/Salpetersäure- und Schmelz-Aufschluss) wurde der Flusssäure/Salpetersäure-Aufschluss als geeignet für die weiteren Bestimmungen ausgewählt. Es konnte eine klare Lösung erhalten werden und das Filtrieren dieser Lösung zeigte ebenfalls keine Rückstände. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die Flusssäure mögliche Si-haltige Bestandteile in gasförmig austretendes Siliciumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) umsetzt.

Im ICP-OES wird von einem Detektor die elektromagnetische Strahlung (180 bis 900 nm) des Plasmas bzw. deren Veränderung beim Eindüsen der Probe in das Plasma aufgezeichnet. Für jedes Element sind bestimmte spezifische Wellenlängen zur Detektion bekannt auf die mit einer Konzentrationsreihe kalibriert wird. Die sechs verschiedenen Konzentrationen wurden so optimiert, dass diese nur einen scharfen Bereich oberhalb und unterhalb der zu messenden Proben einnehmen, was die Messgenauigkeit in erster Instanz verbessert.

Im Allgemeinen wird für die Messungen ein Multielementstandard verwendet, der aus 21 Elementen besteht und damit potentiell diese Anzahl an Elementen bestimmt werden kann. Grundsätzlich beeinflusst dieser Multielementstandard aber die maximale Nachweisgenauigkeit negativ. Das bedeutet, dass die Anzahl und Art der gelösten Spezies sich auf das Ergebnis der Messung merklich auswirken (der sogenannte Matrixeffekt). Chemische Störungen und Matrixeffekte sind bei Plasmaquellen zwar deutlich geringer als bei anderen Atomisatoren, können aber für Feinstanalysen zur Verringerung der Genauigkeit führen und dürfen daher nicht außen vor gelassen werden.

Aus dieser Betrachtung heraus könnte die Annahme getroffen werden, dass das ICP-OES die Ergebnisse mit der höchsten Genauigkeit erzielen kann, wenn man jeden Standard für sich allein als Kalibrierreihe in Abwesenheit der anderen noch zu bestimmenden Elemente misst. Problematisch an dieser Herangehensweise ist, dass sich bestimmte Elemente in ihren Emissionslinien interferieren.

Als Beispiel wäre für Sr eine Wellenlänge von 216,596 nm zu nennen, welche sich mit einer von Fe bei 216,586 nm überlagert [296; 302]. Aus diesem Grund wurde ein spezifischer Mehrelementstandard aus den betreffenden Elementen auf die zu messende Aufgabe abgestimmt.

Wie Tabelle 2 zeigt, stehen für jedes Element häufig mehrere Wellenlängen mit hinreichender Intensität zur Auswertung zur Verfügung. Zur weiteren Fehlerminimierung wurden Testmessungen durchgeführt um zu identifizieren, welche Wellenlänge für das jeweilige Element dieses Systems den niedrigsten Fehler erzeugt.

Nach diesem Schema wurde für Ba die Wellenlänge 413,065 nm, für Sr 460,733 nm, für Co 340,512 nm und für Fe 258,588 nm identifiziert.

Die Kalibrierfunktion kann auf 9 oder 12 Punkte erhöht werden. Der Anstieg des Messaufwandes ist dabei aber unverhältnismäßig zum erwartenden Gewinn an Messgenauigkeit.

Zur statistischen Absicherung wurden 11 Proben (je 100 mg) an willkürlich verteilten Punkten genommen und in Lösung gebracht.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde die softwareseitige Möglichkeit genutzt, die Anzahl der Beprüfungen pro Lösung von 3 auf 5 zu erhöhen, um noch höhere statistische Absicherung zu erreichen (55 Einzelwerte pro Element).

**Tabelle 2: Charakteristische Wellenlängen und deren korrespondierende Fehler von ausgewählten Elementen zu Konzentrationsbestimmung im ICP-OES**

Element	Ba			
Wellenlänge	234,759 nm	389,178 nm	413,065 nm	
Fehler	0,63 %	0,84 %	0,30 %	
Element	Sr			
Wellenlänge	215,284 nm	338,071 nm	346,446 nm	460,733 nm
Fehler	14,07 %	10,59 %	9,59 %	1,32 %
Element	Co			
Wellenlänge	231,161 nm	238,395 nm	340,512 nm	
Fehler	7,31 %	7,15 %	5,29 %	
Element	Fe			
Wellenlänge	234,352 nm	238,207 nm	258,588 nm	
Fehler	9,57 %	8,52 %	7,48 %	

### 6.3 Cerimetrische Redoxtitration

Im Gegensatz zur Gravimetrie, welche auf der Messung von Masseänderungen bei Reaktionen basiert, beruht die Titrimetrie auf der Messung des Volumens einer Reagenzlösung mit möglichst genau bekannter Konzentration (Maßlösung). Weiterführend liegen der volumetrischen Maßanalyse natürlich Wägungen zugrunde, um z. B. die Maßlösung herzustellen. Dabei wird von der Maßlösung genau so viel zugegeben, wie für die chemische Umsetzung des zu bestimmenden Stoffes gerade erforderlich ist (Äquivalenzpunkt). Aus dem ermittelten Volumen dieser äquivalenten Stoffmenge lässt sich, mit Kenntnis über die betreffenden Reaktionsverläufe, die Menge des gesuchten Stoffes berechnen.

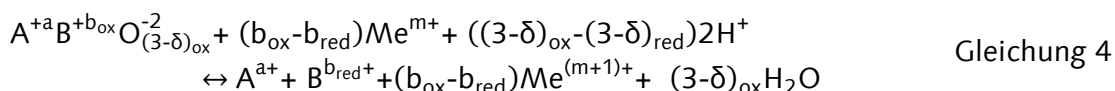
Die cerimetrische Titration gehört nach dem Reaktionstyp den Redox titrationen an, bei denen vom Reduktionsmittel zum Oxidationsmittel Elektronenübertragungen stattfinden und sich die Oxidationszahlen der beteiligten Stoffe ändern. Diese Reaktionen erzeugen Potentialunterschiede in der Lösung, welche über den Verlauf der Titration gemessen und ausgewertet werden. Im Fall der cerimetrischen Titration wird ausschließlich das Redoxpotential der Lösung ermittelt (interne Elektrode).

Des Weiteren ist die Cerimetrie eine Rücktitration. Das bedeutet, dass der Probelösung eine Reagenzlösung im deutlichen Überschuss, aber als genau definierte Menge, zugegeben wird. Nach erfolgter Reduktion der Ionen der Probe dieser beiden Lösungen wird der nichtverbrauchte Teil der im Überschuss zugegebenen Reagenzlösung mit einer dritten genau definierten Reagenzlösung titriert. Dafür werden häufig Lösungen der  $Ce^{4+}$ -Spezies verwendet, weil diese als starkes Oxidationsmittel bekannt ist. Der Cerimetrie liegt das Redoxgleichgewicht  $Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$  zu Grunde.

Auf sulfathaltige Medien wird bei der, in dieser Arbeit angewandten Titration in jedem Schritt verzichtet. Schwere Erdalkalien, wie z. B. Ba, führen selbst in saurem Medium zur Ausfällung von Sulfat. Durch die entstehenden Grenzsichten, an den ausgefallenen Sulfaten, besteht die Möglichkeit der Anlagerung der multivalenten Kationen, welche bei der Titration fehlen könnten [296; 303].

Die cerimetrische Redox titration kann als eine Methode benutzt werden, um die O-Stöchiometrie der Keramiken nasschemisch zu bestimmen. Dazu werden die Ladungszustände der valenzvariablen Kationen in Betracht gezogen und anschließend die

Ladungsmenge aller Kationen, für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes, zusammengefasst. Die Gleichung 4 belegt, dass Mischoxide im festen Zustand einen, dem Sauerstoffgehalt entsprechenden Oxidationszustand ( $b_{ox}$ ) der darin enthaltenen Kationen haben. Während des Lösevorganges haben die Kationen in Anwesenheit von Sauerstoff häufig das Bestreben niedrigere Oxidationsgrade ( $b_{red}$ ) einzunehmen. Die valenzveränderlichen Ionen werden bevorzugt bis zu ihrem stabilsten Zustand reduziert ( $Me^{m+}$ , z. B.  $Fe^{2+}$ ) und das Reduktionsmittel um ein Elektron oxidiert ( $Me^{(m+1)+}$ , z. B.  $Fe^{3+}$ ). Die monovalenten Kationen ( $A^{+}$ ) bleiben gleich und die Sauerstoffstöchiometrie wird als  $(3-\delta)_{ox}$  respektive  $(3-\delta)_{red}$  in Gleichung 4 einbezogen.



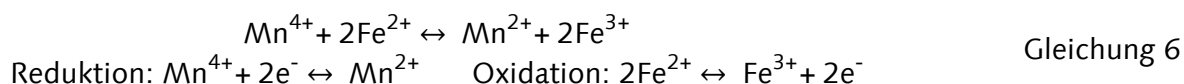
Daraus kann  $(3-\delta)_{ox}$  wie folgt dargestellt werden:

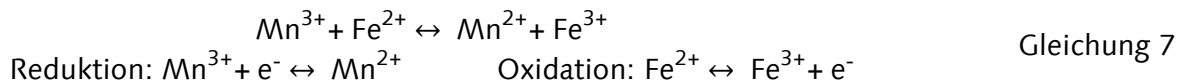
$$(3-\delta)_{ox} \leftrightarrow \frac{(1/2) \cdot M_{ABO_{3-\delta_{red}}} \cdot n_B}{m_{ABO_{3-\delta_{ox}}} - (1/2) \cdot M_O \cdot n_B} + (3-\delta)_{red} \quad \text{Gleichung 5}$$

Dabei kann  $M_{ABO_{3-\delta_{red}}}$  in g/mol sowie  $(3-\delta)_{red}$  über die, im saurem Medium stabilste Ionenkonfiguration berechnet werden. Die molare Masse von Sauerstoff ( $M_O$ ) ist mit 15,9994 g/mol gegeben. Das  $m_{ABO_{3-\delta_{ox}}}$  in g ist die Einwaage der Keramik, für die eigentliche Titration, wie sie als Probe vorliegt. Das Redoxäquivalent ( $n_B$ ) entspricht dem Verbrauch an Ce(IV)-Lösung in ml beim Titrieren.

Im Fall eines Perowskites mit ganzzahligen Stöchiometriefaktoren, wie z. B.  $SrMnO_3$ , müssen aufgrund der Ladungsneutralität alle Mn-Kationen den Oxidationszustand +IV tragen. Der des Sr-Kations kann mit +II angenommen werden, da dieses als Element der zweiten Gruppe nur diesen haben kann. Die Ionenwertigkeit des Sauerstoffs wird mit -II angenommen, da Sauerstoff diesen Zustand in Verbindungen vornehmlich einnimmt. Sobald weniger Sauerstoff in der Zusammensetzung vorhanden ist (z. B.  $SrMnO_{2,97}$ ) gibt die Ladungsneutralität vor, dass einzelne Mn-Ionen ein Elektron aufnehmen und somit ihren Oxidationszustand auf +III verringern. Da die mittlere Oxidationszahl des Mn-Ions nicht bekannt ist, besteht die Möglichkeit diesen mit der cerimetrischen Titration zu bestimmen. Dazu wird eine bestimmte Menge an  $SrMnO_{3-\delta}$  eingewogen. Eisen(II)Perchlorat-Hydrat ( $Fe(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ , Sigma-Aldrich, 98 %) wird als  $Fe^{2+}$  Lieferant im definierten Überschuss hinzugegeben. Um die Menge an  $Fe^{2+}$  im Eisen(II)Perchlorat-nHydrat zu kennen, wurde mittels Kaliumpermanganat-Titration vorher die Menge an  $Fe^{2+}$  bestimmt.

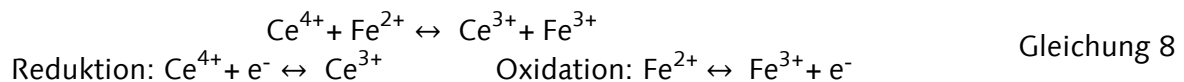
Die eingewogenen Massen an keramischem Material und Eisen(II)Perchlorat-Hydrat werden anschließend in 1 molarer Perchlorsäure-Lösung (aus  $HClO_4$ , AppliChem GmbH, 60 %, p. a.) gelöst. Der Lösevorgang wird in Stickstoffatmosphäre ( $N_2$ , 5.0, Air Liquide Deutschland GmbH) vollzogen um die Oxidation (z. B.  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$ ) auszuschließen. In der entstehenden Lösung wird das relativ hohe Reduktionspotential der  $Fe^{2+}$ -Spezies genutzt, um die vorhandene (bisher unbekannte) Menge an  $Mn^{4+}$  und  $Mn^{3+}$  zu  $Mn^{2+}$  zu reduzieren, wie in Gleichung 6 und 7 dargestellt.





Das Standardelektrodenpotential gilt als Maß für die treibende Kraft der Redoxreaktion. Auf Grund des höheren Standardelektrodenpotentials der Mn-Redoxpaare in sauren Medien (siehe Anhang A, Tabelle 24), kann davon ausgegangen werden, dass die Redoxreaktion abläuft wie beschrieben. Sind alle  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  geworden verbleibt ein unbekannter Rest an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit einem entsprechenden Grundpotential.

Durch die Zugabe einer Lösung mit bekannter Menge an  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen, mittels Titrator, kann die Restmenge an  $\text{Fe}^{2+}$  bestimmt werden, da die  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen das  $\text{Fe}^{2+}$  oxidieren (Elektronenübergang siehe Gleichung 8). Das Potential dieser Lösung wird mit einer Platin-Redoxelektrode bestimmt. So lange noch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der Lösung vorhanden sind, steigt die Spannung nahezu nicht an. Ab dem Zeitpunkt, an dem alle  $\text{Fe}^{2+}$  verbraucht sind (Äquivalenzpunkt = Wendepunkt der Titrations-Potentialkurve), steigt die Spannung rapide an (Ladungsüberschuss an  $\text{Ce}^{4+}$ ).



Durch die Kenntnis an bis dahin verbrauchter  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen-Lösung, kann auf die Restmenge an  $\text{Fe}^{2+}$  und damit wiederum auf die vorher anwesende Konzentration an  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , als mittlere Oxidationszahl, geschlossen werden. Über die in dem keramischen Material vorhandenen B-Kationen-Oxidationszahl, kann der Sauerstoffgehalt nach Gleichung 5 berechnet werden.

#### 6.4 Bestimmung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit von Perowskit-Scheiben

Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit (a) wurde eine Light-Flash-Apparatur (LFA 447 NanoFlash) der Firma Netzsch GmbH & Co. KG verwendet, welche nach dem Licht-Puls-Prinzip arbeitet. Bei diesem wird mittels eines Xenon-Blitzleuchtmittels ein, in Spektrum und Energie, definierter Lichtimpuls erzeugt. Dieser interagiert mit einer Seite einer definierten Probe (Scheibe,  $\varnothing = \frac{1}{2}$  Zoll, d = Dicke). Ein InSb-Infrarotdetektor misst kontinuierlich die auf der anderen Seite der Probe emittierte Wärmestrahlung. Aus dem sich ergebenden Signal, kann auf die Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) über die Temperaturleitfähigkeit (a), die Dichte der Probe ( $\rho_{\text{roh}}$ ) und der spezifischen Wärmekapazität ( $c_p$ ) geschlossen werden (siehe Gleichung 9).

$$\lambda = a \cdot \rho_{\text{roh}} \cdot c_p \quad \text{in} \quad \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Es ist möglich die Probe von 20 bis 300 °C zu temperieren, was die Möglichkeit der Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit erschließt. Um den Messbereich vollständig nutzen zu können, wurden die Temperaturschritte mit 28 K festgelegt. Jeder Messpunkt wurde in 3-facher Bestimmung gemessen.

Die Rohdichte der Scheiben wurde geometrisch, über Mehrfachmessungen an Durchmesser und Dicke, über eine Mikrometerschraube ermittelt. Die Reindichte, zur Bestimmung der Porosität bzw. Korrektur der spezifischen Wärmeleitfähigkeit, wurde mittels Heliumpyknometer bestimmt. Die spezifische Wärmekapazität wurde aus Literaturwerten entnommen.

## 6.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Perowskit-Schüttungen

Aus verfahrenstechnischen Gründen, mit Hinblick auf die Sauerstoffaustauschmenge pro Zeiteinheit, ist die zugängliche Oberfläche der Keramiken von besonderem Interesse. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde nach dem Verfahren, welches Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) [304] zuerst beschrieben, durchgeführt. Die Methode beruht auf der Annahme, dass eine Probe Stickstoff als monomolekulare Schicht an ihrer zugänglichen Oberfläche adsorbiert. Der Verbrauch an  $N_2$  wird in eine spezifische Oberfläche umgerechnet. Für die Bestimmungen dieser Arbeit kam ein SA3100 der Firma Beckman Coulter GmbH zum Einsatz.

## 6.6 Bestimmung des Sauerstoff-Volumenstroms in Reaktorgasen

Die Bestimmung des  $O_2$ -Gehaltes in thermischen Anlagen zur Sauerstofferzeugung ist essentiell zur Beobachtung und Einschätzung des Verhaltens der sauerstoffaustauschfähigen keramischen Materialien. Zur Messung von Sauerstoffgehalten in Gasströmen gibt es verschiedene Methoden, die nach verschiedenen Grundprinzipien, wie Paramagnetismus, Amperometrie mit flüssigem oder festem Elektrolyt, Resistivität, chemischen Reaktionen oder auch nach optischen Prinzipien (Absorption, Fluoreszenz) arbeiten.

Für diese Arbeit ist eine Sauerstoffmessapparatur entwickelt worden, welche genau wie die Lambdasonden im Kfz-Bereich nach dem Prinzip der Nernstsonde arbeitet. Der feste Elektrolyt (8YSZ - mit 8 Mol.-%  $Y_2O_3$  voll stabilisiertes  $ZrO_2$ ) wird auf 700 °C temperiert. Bei dieser Temperatur läuft die Sauerstoffionendiffusion über Sauerstoffleerstellen durch das dichte Material ausreichend schnell ab. Wie in Abbildung 23 dargestellt, trennt der verwendete Festelektrolyt damit zwei Gasräume voneinander ab.

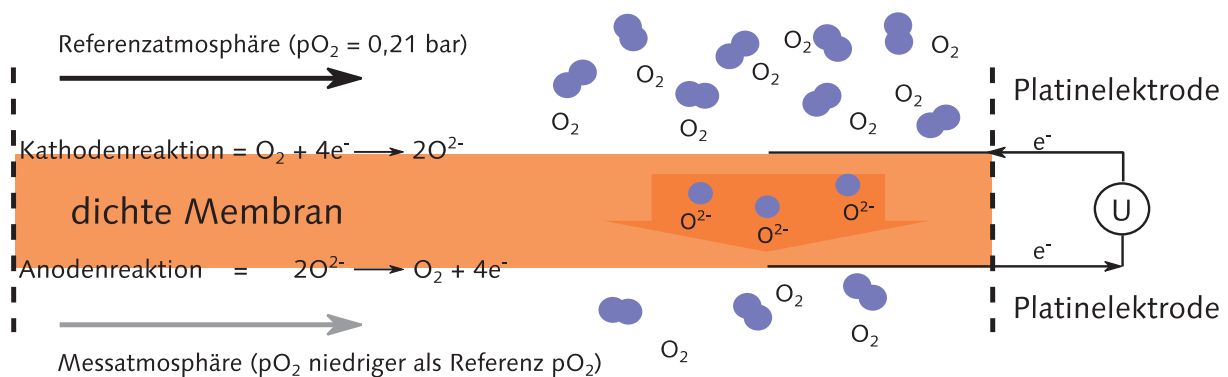
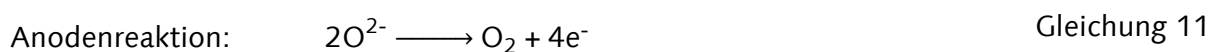


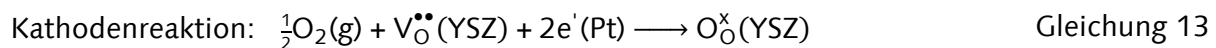
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Sauerstoffmessung mittels 8YSZ-Sonde

Die chemische Kathoden- und Elektrodenreaktion läuft vereinfacht nach folgendem Prinzip ab:



Diese Schreibweise stellt zwar die ablaufende chemische Reaktion leicht verständlich dar, beachtet aber die Beteiligung von Defektstellen nicht. Durch die Kröger-Vink-Notation [305] werden die auftretenden Defekte mit berücksichtigt. Bei dieser werden alle Reaktionsbeteiligten nicht nur mit ihrer Ladung, sondern auch mit deren Position im

Kristallgitter gekennzeichnet. Die allgemeine Form der Kröger-Vink-Notation ist  $M_S^C$ . M steht dabei für die jeweilige Reaktionsbeteiligte, C ist die relative Ladung im Verhältnis zur Ladung des besetzten Platzes und S ist der eigentliche Platz im Kristallgitter. Um die relativen nicht mit den absoluten Ladungen zu verwechseln, werden positive Relativladungen mit •, negative mit ' und neutrale mit x markiert. Leerstellen und Beteiligte auf Zwischengitterplätzen werden mit  $V_S^C$  (V für Vakanz) gekennzeichnet. Wird die durch Kröger und Vink geprägte Schreibweise auf das Sauerstoffsondenmaterial (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid = YSZ) angewandt, stellen sich die beiden Reaktionsgleichungen folgendermaßen dar:



Durch die partielle Substitution des  $\text{ZrO}_2$  durch  $\text{Y}_2\text{O}_3$  können die gebildeten Sauerstoffleerstellen des YSZ wie folgt dargestellt werden.



Dabei entsteht für jedes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  eine Sauerstoffleerstelle, die die schnelle Sauerstoffionenleitung realisierbar macht.

Sobald in einem der beiden Gasräume ein differenter Sauerstoffpartialdruck vom anderen herrscht, beginnen die Sauerstoffionen eine gerichtete Bewegung durch die Elektrolytmembran. Der  $\text{O}^{2-}$ -Strom fließt immer hin zu dem Raum mit dem niedrigeren  $p_{\text{O}_2}$ . Diese werden, wie bereits beschrieben, an der Oberfläche der Membran vom molekularen Zustand ( $\text{O}_2$ ) in den ionischen ( $2\text{O}^{2-}$ ) überführt. Diese Reaktion kann nur ablaufen, wenn zur Bildung eines jeden Moleküls Sauerstoff vier negative Ladungen in Form von Elektronen aufgenommen werden können. Auf der sauerstoffarmen Seite müssen für die entgegengesetzte Reaktion vom ionischen in den molekularen Zustand, wiederum vier negative Ladungsträger abgeführt werden. Es wird ein schneller Transfer der negativen Ladungsträger von der  $\text{e}^-$ -Überschuss zur Membranseite mit  $\text{e}^-$ -Mangel realisiert, indem beide Seiten über einen sehr guten Elektronenleiter (Platin) miteinander kontaktiert werden. Dies wird als äußerer Kurzschluss bezeichnet.

Sobald dieser Elektronenfluss im Gang ist, kann eine Spannung im geschlossenen Stromkreis gemessen werden (Nernst-Spannung). Liegt in beiden Gasräumen der gleiche  $p_{\text{O}_2}$  an, so haben die Sauerstoffionen eine statistisch verteilte Bewegung innerhalb der Membran. Das Potential beträgt dann 0 V. Für den Fall, dass bei gleichem  $p_{\text{O}_2}$  im inneren und im äußeren Gasraum eine Spannung different von 0 V gemessen wird, ist diese als Kalibrierung (Offsetwert ( $U_0$ )) in die Nernstbeziehung einzubeziehen. Bei der genutzten Sonde ist der Referenzgasraum (außen) die Umgebungsluft ( $p_{\text{O}_2} = 0,2090$  bar). Das zu messende Gas wird im Inneren der Sonde entlang geleitet.

Die nach Walter Nernst benannte Nernst-Gleichung kann durch Anpassung und Umstellung in die durch Arrhenius geprägte Form, zur Berechnung des  $p_{\text{O}_2}$  des zu messenden Gases genutzt werden.

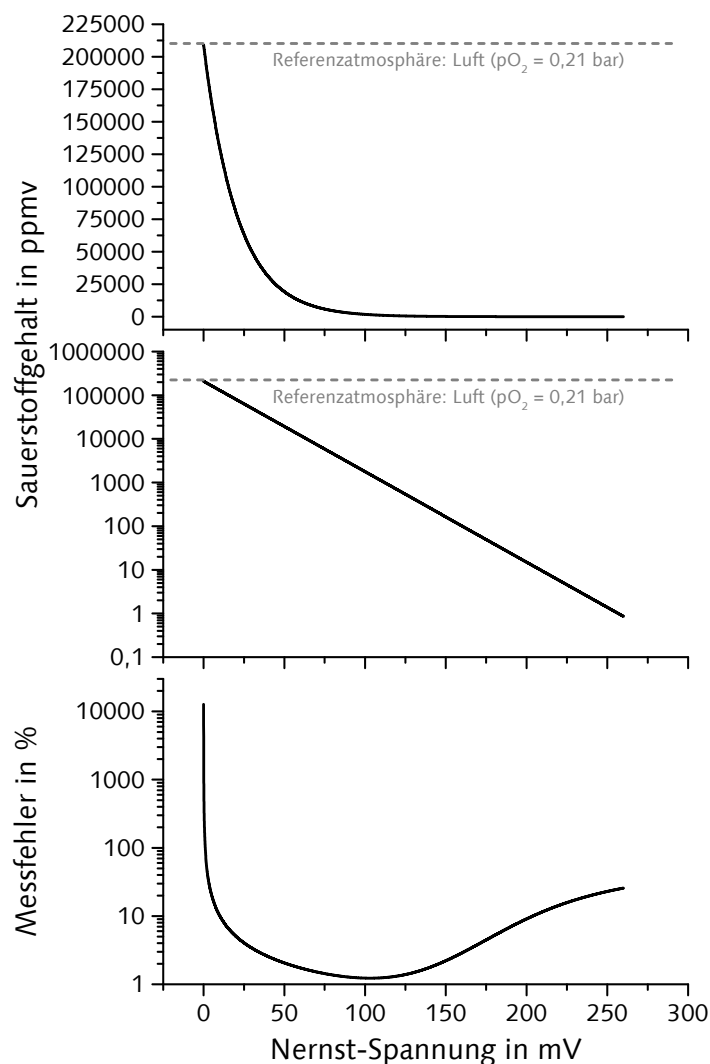
Dabei entspricht in Gleichung 15  $U_0$  der Anfangsspannung. R spiegelt die universelle Gaskonstante mit  $8,31467 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  wider und F ist die Faraday-Konstante mit  $96485,35 \text{ J}/(\text{V} \cdot \text{mol})$ . T ist die absolute Temperatur der Sonde in Kelvin sowie  $z_e$  die Anzahl der übertragenen Elektronen (in diesem Fall  $z_e = 4$ ). Als  $p_{\text{O}_2}$  (außen) geht der Sauerstoffpartialdruck der sauerstoffreichen und als  $p_{\text{O}_2}$  (innen) der sauerstoffarmen

Membranseite ein. Die Sondenspannung  $U_{\text{Sonde}}$  wird gemessen. Sollte der Sauerstoffpartialdruck außen niedriger werden als der im Inneren, kehrt sich das Vorzeichen der Spannungsmessung um.

$$p_{\text{O}_2}(\text{innen}) = p_{\text{O}_2}(\text{außen}) \cdot e^{-\left(\frac{z_e \cdot (U_{\text{Sonde}} + U_0) \cdot F}{R \cdot T}\right)} \quad \text{Gleichung 15}$$

In Anhang E ist der Aufbau der 8YSZ-Sonde gezeigt. Anhand von Abbildung 24 wird das Messverhalten der  $\text{O}_2$ -Sonde deutlich. Bei der Messung von  $\text{O}_2$ -Gehalten im unmittelbaren Bereich der Referenzatmosphäre (Luft) ist eine sehr hohe Abweichung vorhanden, da das Messsignal (Spannung) noch sehr klein ist.

Dieser Fehler wird durch den exponentiellen Zusammenhang mit zunehmender  $p_{\text{O}_2}$ -Differenz schnell verringert (siehe Gleichung 15).



**Abbildung 24:** Messverhalten einer 8YSZ-Sauerstoffsonde mit Luft als Referenzatmosphäre

Bei 10 mV-Signal ( $p_{\text{O}_2} \approx 0,13$  bar) ist der Fehler bereits unter 10 % gefallen. Im weiteren Verlauf der Kurve verringert sich der Fehler stetig weiter. Der minimalste Fehler (1,2 %) wird im Bereich von 100 mV ( $p_{\text{O}_2} \approx 1,77 \cdot 10^{-3}$  bar) erreicht. Danach steigt der Fehler stetig leicht an. Argon (4.6) soll als gereinigtes Gas zur  $\text{O}_2$ -Abgabe der Keramiken verwendet werden. Dieses Gas liegt in Reinheiten von 99,996 Vol.-% vor, was bedeutet, dass es in Summe 0,004 Vol.-% Fremdgase enthält. Zu diesen Fremdgasen gehört, laut Hersteller

(Air Liquide Deutschland GmbH), eine anteilige Menge an  $O_2$  von 6 ppm. Diese Menge an Sauerstoff plus die aus Diffusion (Leitungslänge) und Kleinstleckagen (Verschraubungen etc.) zusammengefassten Signalschwankungen ergeben das praktisch mögliche untere Messminimum der Sonde für die Apparatur.

Ab diesem Punkt nehmen die Fehlergrößen einen höheren Wert an als das eigentliche Messsignal aufweist. Am Wendepunkt dieses Anstieges, ist das für die Berechnung durch Versuche ermittelte reale Grundsignal ( $20 \text{ ppm} \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar } O_2$ ) erreicht.

$ZrO_2$ -basierende Sauerstoffsonden sind theoretisch in der Lage bis in sehr niedrige  $p_{O_2}$  zu detektieren ( $10^{-15} \text{ bar}$  und kleiner). Für die Untersuchungen dieser Arbeit wird bis  $10^{-5} \text{ bar}$  gemessen. Dafür wurde eine Spannungsmessung verwendet, die bis maximal  $\pm 260 \text{ mV}$  eine hohe Auflösung von  $\pm 0,01 \text{ mV}$  zur Verfügung stellt.

## 6.7 Charakterisierungs-Methode zur Dynamik des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff

Die Hochtemperatur-Versuchsanlage (HT-Versuchsanlage) in Abbildung 25 besteht aus einer Gasversorgung (Baugruppen 1 bis 3). Über diese ist es möglich, den Probenraum (6) mit verschiedenen Atmosphären mittels Mass-Flow-Controller (MFC) konstant zu spülen. Der Probenraum entsteht durch einen inneren und einen äußeren Korund-Röhrentiegel (Baugruppen 7 und 8). Die Wandstärke der Röhrentiegel beträgt jeweils 1 cm und deren Längen 35 bzw. 40 cm. Der äußere Röhrentiegel wird gegen die Umgebungsatmosphäre mit einer Kunststoff-O-Ring-Dichtung am Fuß abgedichtet, indem Schraubverbindungen diesen gegen eine Bodenplatte pressen. An dieser Stelle ist gleichzeitig die Gaszuführung und -abführung realisiert. Zur Kühlung der Dichtung umschließt ein Wasserkühlmantel (4) den Fuß des äußeren Röhrentiegels. Innerhalb dieses Zwischenbereiches steht bei jedem Versuch die Probe (6). Am oberen Ende des inneren Rohrtiegels, direkt unterhalb der Probe, befindet sich je ein Thermoelement (Typ S  $\triangleq$  PtRh90/10 %-Pt) eingeschlossen in einen keramischen Schutzmantel zur Registrierung und zur Regelung der Ist/Soll-Temperatur (9). Die Beheizung des Probenraumes wird über ringförmig angeordnete Heizstäbe aus Kanthal Super realisiert (5). Mit einem Sauerstoffsensor (9) wie in Kapitel 6.6 beschrieben kann der Sauerstoffgehalt, der aus dem Probenraum austretenden Gaszusammensetzung, geprüft werden.

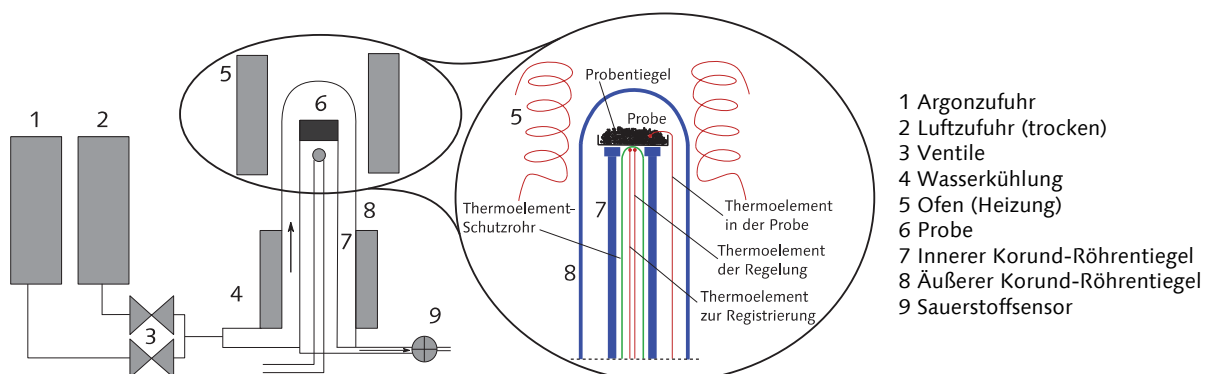


Abbildung 25: HT-Versuchsanlage zur Charakterisierung des Sauerstoffausbauverhaltens der Keramiken

Die zeitliche Verzögerung, bezogen auf die Temperaturänderung beim Aufheizen der keramischen Probe im Ofenraum und der Registrierung des Sauerstoffgehaltes an der Sauerstoffsonde, beträgt knapp 9 Sekunden. Diese wurde bei allen Messungen berücksichtigt. Die große „Massivität“ des gesamten Ofenaufbaus lässt Aufheizraten von



max. 5 K/min zu. Die Nutzung von größeren Geschwindigkeiten würde gegebenenfalls zur Zerstörung des Ofens führen. Des Weiteren wird über die Fußdichtung unterhalb der Wasserkühlung ein Thermoelement (Typ S) mit einer Dicke von 0,1 mm gasdicht in den Ofenraum eingeführt, um die Temperatur während des gesamten Versuchs direkt in der Probe messen zu können (siehe Abbildung 25).

Aus der Leermessung der HT-Versuchsanlage in Abbildung 26 wird deutlich, dass in der Anlage über den gesamten Temperaturbereich ein O<sub>2</sub>-Volumenstrom als Differenz vom Trägergas gemessen werden kann. Dieser ist durchweg im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $7 \cdot 10^{-6}$  N<sup>22</sup>I/min und damit um zwei Zehnerpotenzen niedriger als in einem Versuchsablauf mit einer sauerstoffausbaufähigen Keramik. Die gemessenen O<sub>2</sub>-Werte in der Anlage liegen bei ca. 18 bis 28 (± 3) ppm. Durch diese Messung sollten eventuelle Einflüsse des Ofen- und Messsystems auf die gemessenen Ergebnisse mit Probenbestückung aufgezeigt und wenn nötig eliminiert werden.

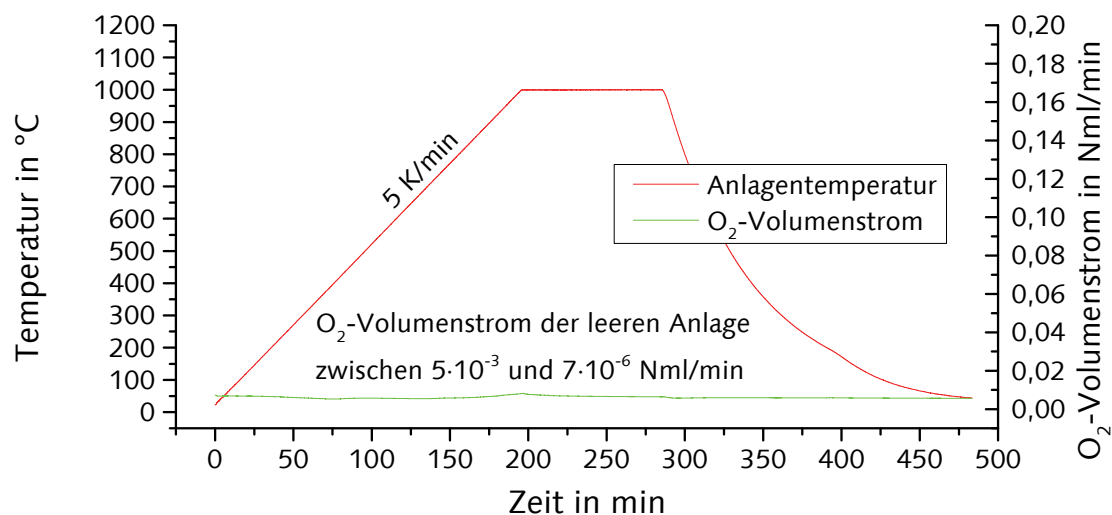


Abbildung 26: Leermessung der HT-Versuchsanlage über einen typischen Versuchsverlauf. O<sub>2</sub>-Volumenstrom über die gesamte Versuchsdauer zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $7 \cdot 10^{-6}$  (N)I/min

<sup>22</sup>N wird in dieser Arbeit als Abkürzung für den Normzustand nach standard ambient temperature and pressure (25 °C, 1 bar) Bedingungen genutzt.

## 7 Ergebnisse und Diskussion der Keramikuntersuchungen

### 7.1 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der keramischen Materialien – Einfluss der Präparationsmethode

#### 7.1.1 Phasenbestand der LSCF-Proben

##### LSCF5840

Die Röntgenphasenanalyse in Abbildung 27 erbrachte die dominant ausgeprägten Beugungsmaxima des LSCF5840. Bis auf den Winkel  $36,2^\circ$  wurden keine weiteren Fremdreflexe detektiert. Es konnten im Winkelbereich oberhalb von  $100^\circ$  sehr breite Beugungsmaxima, mit bis zu 4 deutlich zu erkennenden Peaks, gemessen werden. Diese deuten auf ein Vorliegen des LSCF5840 in mindestens zwei Phasen hin. Mit Hilfe der quantitativen Röntgenphasenanalyse wurde ein Anteil von 89 % kubischer (kub.) und 11 % trigonaler (trig.) Phase errechnet, wenn es über die Feinmahlung präpariert wurde. Das mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellte LSCF5840 zeigte mit 33 % kub. und 67 % trig. Phase einen merklich kleineren Anteil an der kubischen Struktur. Es entstand mit beiden Verfahren kein reinphasiges kubisches Material. Die Präparationen aus der Literatur kommen zu vergleichbaren Ergebnissen und bestätigen dieses Verhalten. Die benötigten Phaseninformationen (Strukturdaten) aller LSCF-Zusammensetzungen konnten ebenfalls aus der Literatur entnommen werden [290; 306; 307].

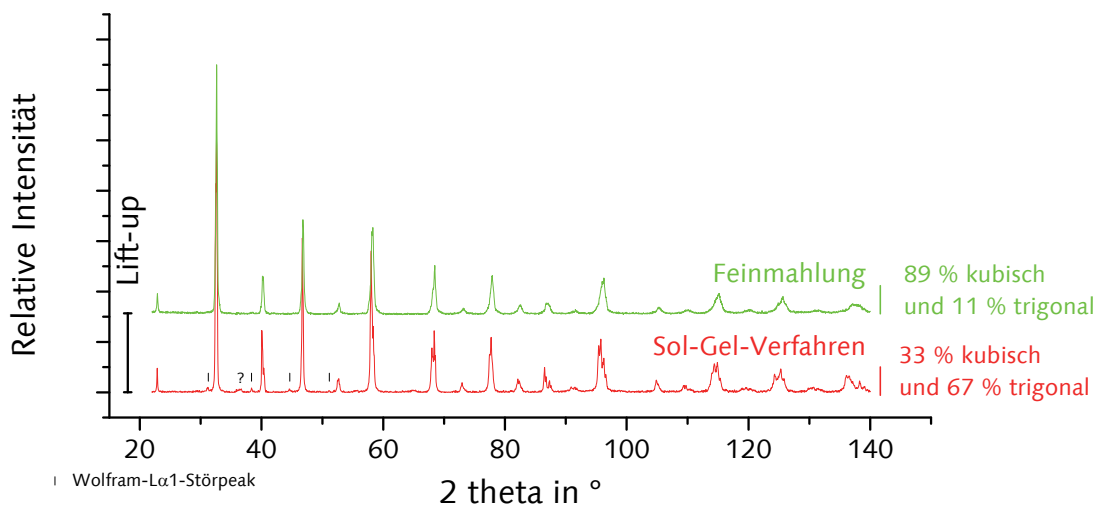


Abbildung 27: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von LSCF5840 hergestellt über Feinmahlung und Sol-Gel-Verfahren, Störpeaks separat gekennzeichnet<sup>23</sup>

Um den Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Phasenzusammensetzung aufzeigen zu können, wurde das LSCF5840 unterschiedlichen Abkühlregimen unterworfen. Die Röntgendiffraktogramme zu diesen Untersuchungen sind in Anhang B (Abbildung 77) zu finden. Das nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte wurde dafür ausgewählt, weil es einen deutlich niedrigeren Anteil der kubischen Phase hat. Dazu wurde das Material auf

<sup>23</sup> Auf Grund einer Alterungserscheinung der Röntgenröhre sind zusätzliche Reflexe (Wolfram-Lα1) markiert. Dabei kondensiert Wolfram der Kathode auf dem Cu-Target (Anode) der Röntgenröhre und wird dabei selbst zum Target. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlungen beider Elemente spezifisch ist, verschiebt sich der Winkel bei dem die Netzebenen konstruktive Interferenz zeigen. Es können durch Kupfer-Kβ1-Strahlung noch weitere Störpeaks auftreten, da das Messsystem zugunsten höherer Intensitäten keinen solchen Filter enthält.

1200 °C (5 K/min, Luft) aufgeheizt und für 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde ein Teil des getemperten Materials, analog der Herstellung, relativ langsam abgekühlt (10 h). Ein zweiter Teil wurde in kurzer Zeit (ca. 300 K/min) auf Raumtemperatur gebracht. Mittels quantitativer Phasenanalyse wurde für die langsam abgekühlte Probe der gleiche Phasenbestand (33 % kub., 67 % trig.) wie direkt nach der Präparation ermittelt.

Bei der schnell heruntertemperierten Probe konnte eine merkliche Verschiebung der Phasenverhältnisse in Richtung der kubischen Modifikation gemessen werden. Durch die quantitative Phasenanalyse wurden beide Phasen zu gleichen Anteilen ermittelt (50 % kub., 50 % trig.).

Die normal und die schnell abgekühlte Probe sind jeweils in einer zweiten Temperaturbehandlung erneut bis 1200 °C (5 K/min, Luft, 2 h Haltezeit) aufgeheizt und anschließend beide wie bei der Herstellung (10 h) auf Raumtemperatur gebracht worden. Die quantitative Phasenanalyse der beiden Proben errechnete jeweils einen Phasengehalt von 33 % kub. und 67 % trig. Es entsteht, demnach eine direkte Rückverschiebung der vorher schnell abgekühlten Probe, mit Erhöhung des Anteils der trigonalen Phase. Dies deutet darauf hin, dass die kubische Phase auch beim LSCF-System im niedrigen Temperaturbereich metastabil ist und der hohe La-Gehalt nicht im gleichen Maße in der Lage ist die kubische Phase zu stabilisieren, wie es Ba im BSCF-System schafft.

#### LSCF3860

Die röntgenographische Auswertung zeigte die Ausbildung der LSCF3860-Keramik ohne Beugungsmaxima von Fremdphasen. Die quantitative Phasenanalyse erbrachte einen Phasengehalt von 67 % kub. und 33 % trig. für die Herstellung über Feinmahlung sowie 47 % kub. und 53 % trig. mittels Sol-Gel-Verfahren (Abbildung 28). Dies zeigt, dass auch beim LSCF3860 die Präparation mittels Feinmahlung höhere kubische Phasenanteile erzielt. Der kubische Anteil des LSCF3860, präpariert mit Feinmahlung, ist niedriger als beim vergleichbar hergestellten LSCF5840.

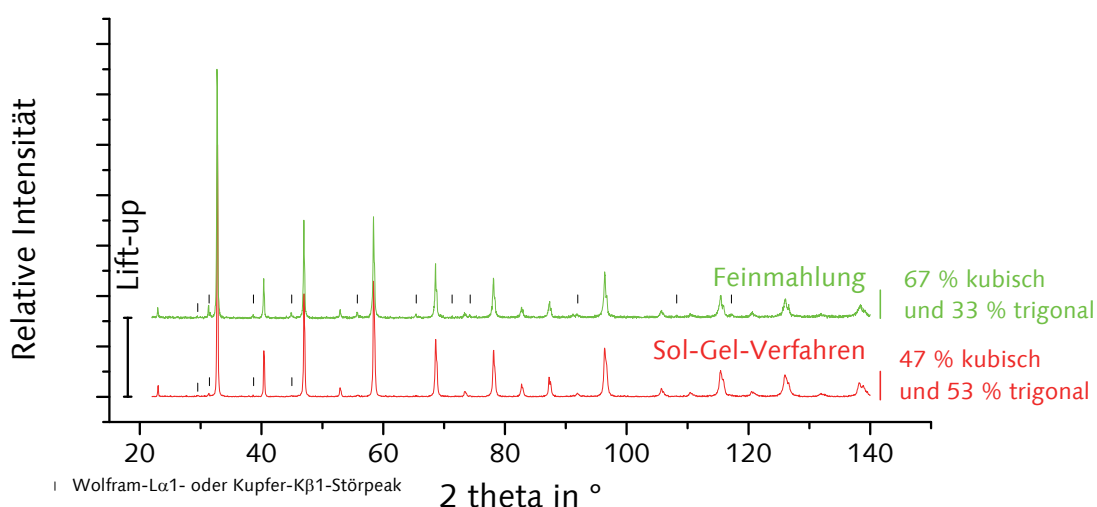
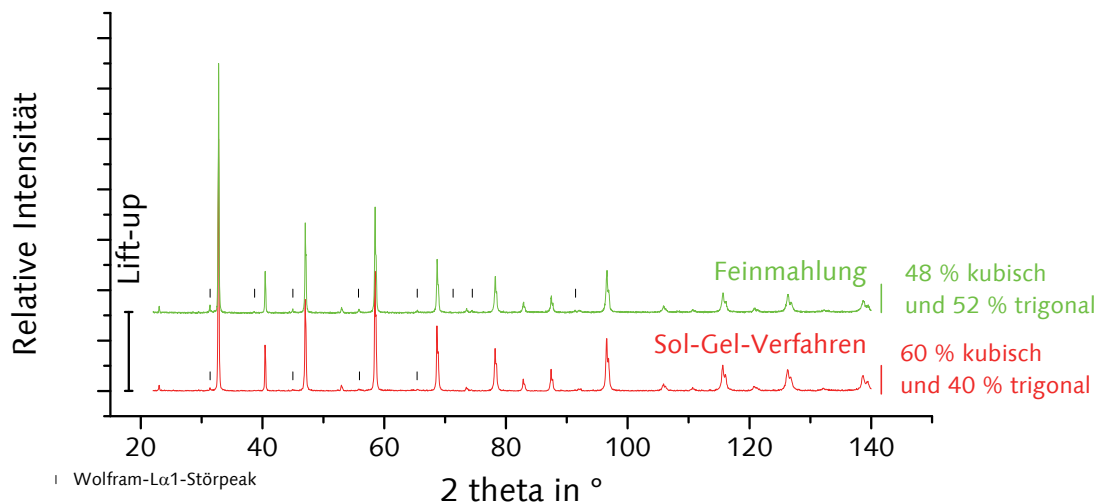


Abbildung 28: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von LSCF3860 hergestellt über Feinmahlung und Sol-Gel-Verfahren

### LSCF1880

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 29 vergleichen LSCF1880, welches mittels Feinmahlung bzw. Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde. Die Phasenanteile belegen, dass eine Phasenverteilung von 48 % kub. und 52 % trig. Phase bei der Feinmahlung entstanden ist. Für diese Zusammensetzung enthält das mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellte LSCF1880 eine etwas höhere Menge an kubischer Phase (60 % kub., 40 % trig.).



**Abbildung 29:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von LSCF1880 hergestellt über Feinmahlung und Sol-Gel-Verfahren

Aus den Untersuchungen zur Präparation wird deutlich, dass keine der drei LSCF-Zusammensetzungen rein kubisch hergestellt werden konnte. Die Phasenverhältnisse und die pyknometrisch bestimmten Reindichten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Bei allen drei Materialien entsteht immer eine Mischung aus kub. und trig. Perowskit. Die Präparationsmethoden zeigen dabei einen merklichen Einfluss auf die Einstellung der Phasenverhältnisse. Mit sinkendem La-Gehalt verkleinert sich systematisch der Anteil der kubischen Phase bei der Herstellung mit Feinmahlung. Werden die Zusammensetzungen mit dem Sol-Gel-Verfahren präpariert, ist der Einfluss geringer und die Phasenverhältnisse verbleiben mit einem relativ hohen trig. Anteil. Es wurde belegt, dass mit unterschiedlicher Abkühlung das Phasenverhältnis verschoben werden kann. Dadurch war es möglich den kubischen Anteil des Sol-Gel-Verfahrens bei LSCF5840 um 17 % zu steigern. Es konnte weiterhin ermittelt werden, dass diese Erhöhung nur temporär stabilisierbar ist.

**Tabelle 3:** Phasenanteile und Reindichten der LSCF-Keramiken

	Präparation	Phasenbestand	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>
<u>LSCF5840</u>	Feinmahlung	89 % kub., 11 % trig.	6,27 ± 0,01
	Sol-Gel-Verfahren	33 % kub., 67 % trig.	
	(schnelle Abkühlung:	50 % kub., 50 % trig.)	
<u>LSCF3860</u>	Feinmahlung	67 % kub., 33 % trig.	6,00 ± 0,02
	Sol-Gel-Verfahren	47 % kub., 53 % trig.	
<u>LSCF1880</u>	Feinmahlung	48 % kub., 52 % trig.	5,72 ± 0,01
	Sol-Gel-Verfahren	60 % kub., 40 % trig.	

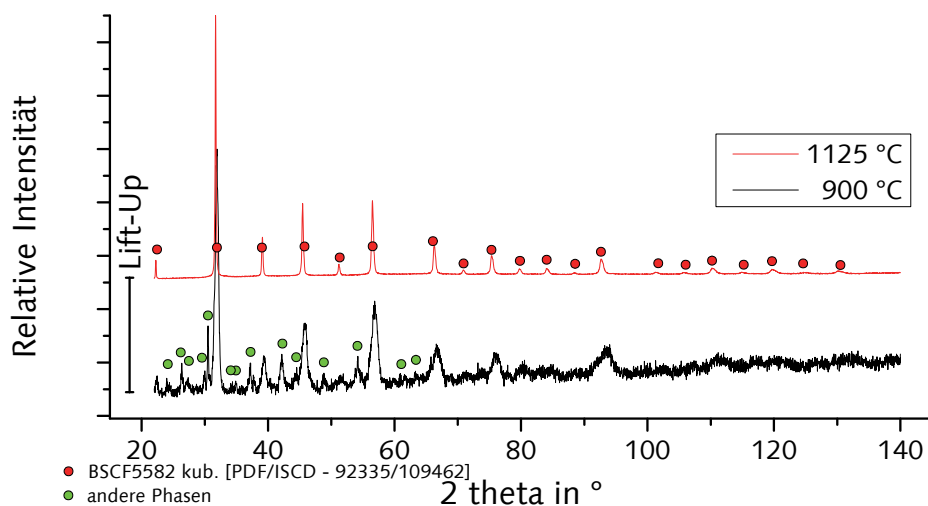
Die Reindichten und die Formelmassen der LSCF-Zusammensetzungen fallen in vergleichbarem Maße mit sinkendem La/Sr-Verhältnis. Dies bedeutet die Zusammensetzungsänderung, d. h. die Molmasse bestimmt die Dichteänderung. Daraus folgt, dass die Ionendichten<sup>24</sup> bzw. die mittleren Ionenabstände weitgehend gleich sind.

### 7.1.2 Phasenbestand der BSCF-Proben

#### BSCF8020

Um zu prüfen, ob das Sol-Gel-Verfahren bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen zur Phasenbildung führt, wurde ein solches Gel in der ersten Sinterung bei 900 °C an Luft calciniert (wie in Kapitel 5.3 beschrieben). Aus der röntgendiffraktometrischen Analyse ergab sich eine beginnende Bildung der BSCF8020-Phase (siehe Abbildung 30). Es konnten noch weitere, nicht näher definierte Reflexe gefunden werden. Aufgrund dieses Befundes wurde das Material ein zweites Mal gesintert. Als Sintertemperatur wurde 1125 °C gewählt. Die genauen Bedingungen sind in Kapitel 5.3 beschrieben.

Die XRD-Analyse (Abbildung 30) zeigte eine markant ausgeprägte kubische BSCF8020-Phase ohne zusätzliche Beugungsmaxima. In der Literatur sind übereinstimmende Ergebnisse an ebenfalls mittels Feinmahlung hergestelltem BSCF8020 zu finden. Dabei konnte die kubische BSCF8020 Perowskitphase bereits bei Temperaturen ab 1000 °C ermittelt werden. Proben, welche bei 1100 °C gesintert wurden, zeigten eine weitere Steigerung der relativen Intensitäten, worauf in Kapitel 5.3 bereits näher eingegangen wurde [218].



**Abbildung 30:** Vergleich der Röntgendiffraktogramme von BSCF8020 hergestellt über das Sol-Gel-Verfahren mit zwei verschiedenen Sintertemperaturen

In Abbildung 31 sind Röntgendiffraktogramme von zwei Herstellungschargen des BSCF8020 über die Feinmahlung aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass mit der Feinmahlung bereits mit einem Sintervorgang (1125 °C) ein phasenreines Material gesintert werden konnte. Im Vergleich der Herstellung über Feinmahlung oder Sol-Gel-Verfahren resultiert aus diesen Untersuchungen, dass die Feinmahlung als sehr robustes Verfahren mit

<sup>24</sup> Dies entspricht den Ionen pro Einheitsvolumen.

deutlich niedrigerem präparativem Aufwand gleichwertig in der Lage ist das gewünschte Material zu erzeugen.

Das BSCF8020 über das Sol-Gel-Verfahren bereits bei niedrigeren Temperaturen, im Sinne der Energieeinsparungen herzustellen, konnte für die Präparationen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

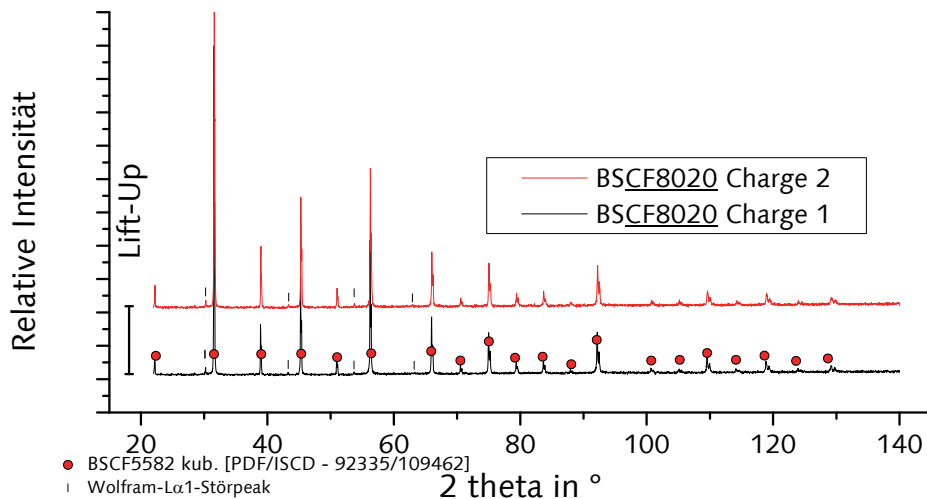


Abbildung 31: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von BSCF8020 zweier Chargen hergestellt über die Feinmahlung

#### BSCF2080

In Abbildung 32 ist das BSCF2080 im Vergleich zum BSCF8020 aufgetragen. Beide Materialien sind über die Feinmahlung hergestellt worden. Das BSCF2080 kann ebenfalls als reinphasig kubisch indiziert werden. Die Untersuchungen von Yáng [218] und Wang [264] für das BSCF-System bestätigen dies. Die Veränderung der kubischen Elementarzelle, infolge der Invertierung des B-Kationenverhältnisses, zeigt sich durch die merkliche Verschiebung aller Beugungsmaxima hin zu größeren Winkeln.

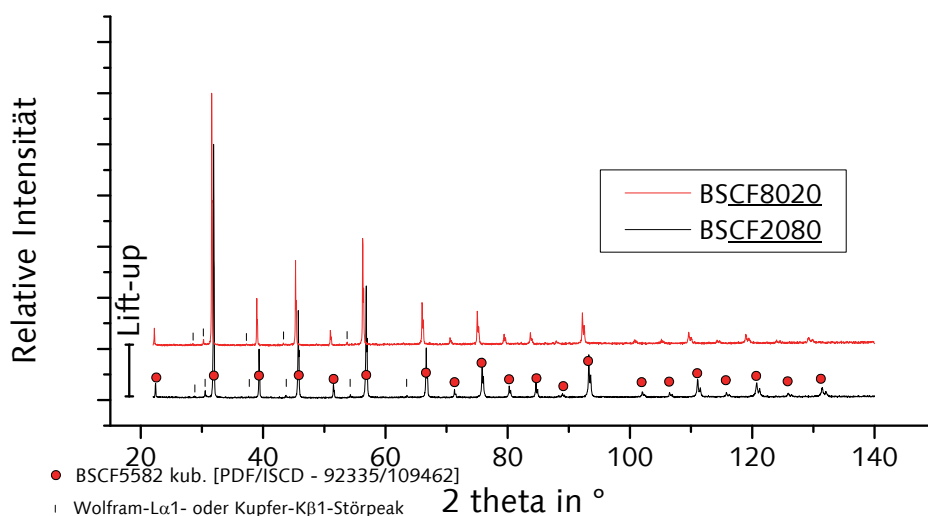


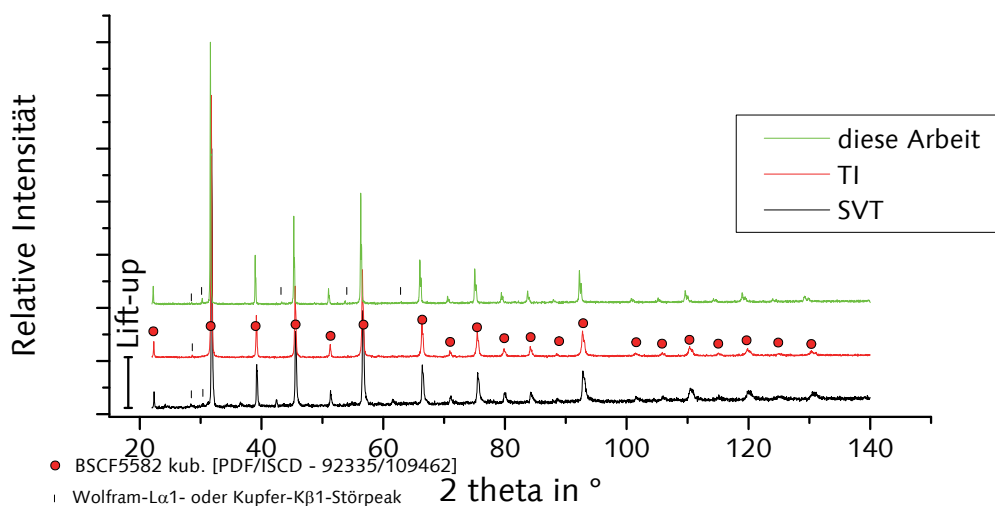
Abbildung 32: Röntgendiffraktogramme von BSCF2080 und BSCF8020, welche beide mit der Feinmahlung hergestellt und als kubisch indiziert wurden

Dies bedeutet, dass die kubische Elementarzelle von BSCF2080 ( $a = 0,3963 \text{ nm}$ ) je Raumrichtung um 0,88 % kleiner ist, als die des BSCF8020 ( $a = 0,3998 \text{ nm}$ ). Dieses Verhalten konnte von Yáng [218] ebenfalls gezeigt werden.

#### BSCF8020(TI)

In Abbildung 33 ist ein Röntgenpulverdiffraktogramm des BSCF8020(TI) vom Hersteller Treibacher Industrie AG vergleichend mit dem vom Hersteller SVT (Sommer-Verfahrenstechnik GmbH) und dem in dieser Arbeit hergestelltem aufgetragen. Alle drei wurden über Feinmahlung hergestellt.

Dabei wird deutlich, dass sich die beiden Diffraktogramme von dem in dieser Arbeit hergestellten und dem von TI kaum unterscheiden. Im BSCF8020 dieser Arbeit sind die Beugungsmaxima im Winkelbereich größer  $100^\circ$  deutlicher wahrzunehmen. Dies lässt den Rückschluss zu, dass das BSCF8020(TI) im Mittel wahrscheinlich kleinere Kristallite aufweist als das in dieser Arbeit hergestellte.



**Abbildung 33:** Vergleich der Röntgendiffraktogramme von BSCF8020(TI) im Vergleich zu BSCF8020(SVT) und BSCF8020 dieser Arbeit, welche alle über Feinmahlung hergestellt wurden

#### BSCF8020(SVT)

Dem BSCF8020(SVT) von Sommer-Verfahrenstechnik GmbH konnte nach den XRD-Untersuchungen grundsätzlich die kubische BSCF-Phase zugeordnet werden. Jedoch lassen sich im Diffraktogramm (Abbildung 34) weitere Beugungsmaxima ausmachen, welche nicht der Perowskitphase zugehörig sind. Die verbleibenden Beugungsmaxima wurden als  $\text{CoO}$  sowie  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$  ermittelt. Werden die Phasen zu einer quantitativen Phasenanalyse herangezogen, ergibt sich für das Material eine Zusammensetzung von 85 % kubischem BSCF8020, 8 %  $\text{CoO}$  und 7 %  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$ . Norman [293] fand ebenfalls das  $\text{CoO}$  sowie das  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$  nach der Präparationen aus Carbonaten und Oxiden bei  $1000^\circ\text{C}$ . Durch die beiden Kohlenstoff-Bestimmungsmethoden Total Carbon (TC) und Total Inorganic Carbon (TIC) wurden im BSCF8020(SVT) Kohlenstoffmengen gefunden, welche 5,5 %  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$  entsprechen.



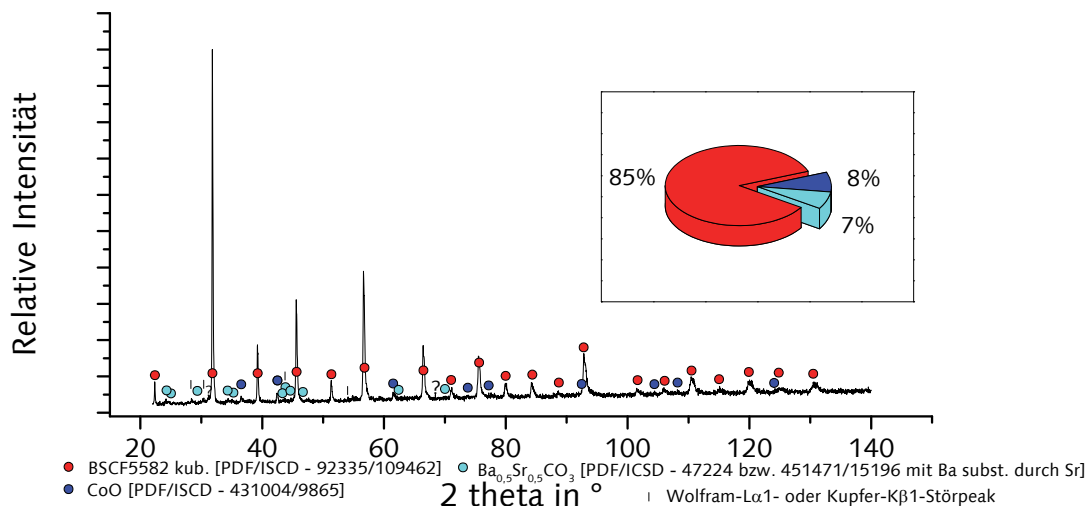


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm und quantitative Phasenanalyse von BSCF8020(SVT)

In Tabelle 4 sind die Phasenanteile der BSCF-Keramiken dieser Arbeit zusammengefasst. Es wird deutlich, dass alle BSCF-Zusammensetzungen als kubischer Perowskit vorliegen. Für die Präparation von SVT konnten noch zwei weitere Phasen ermittelt werden. Die Ausbildung der CoO-Phase kann durch eine Ausscheidung bei erhöhter Sintertemperatur entstanden sein. Laut Yáng [218] liegt das BSCF8020 bereits im Grenzbereich der Stabilität der kubischen Perowskitphase. Es besteht die Möglichkeit, dass das BSCF8020 nicht mit einem Modifikationswechsel reagiert, sondern die kubische Phase beibehält und als zweite Phase die CoO-Phase ausscheidet. In Sinterversuchen konnte dies bereits bestätigt werden. Ab 1150 °C traten CoO-Ausscheidungen an den Korngrenzen des BSCF8020 auf [95; 308; 309] oder die Ausbildung von  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  [310].

Tabelle 4: Phasenanteile und Reindichten der BSCF-Keramiken

Zusammensetzung	Präparation	Phasenbestand	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>
BSCF8020	Feinmahlung	100 % kub.	5,37 ± 0,01
	Sol-Gel	100 % kub.	
BSCF2080	Feinmahlung	100 % kub.	5,61 ± 0,01
BSCF8020(TI)	Feinmahlung	100 % kub.	5,44 ± 0,01
BSCF8020(SVT)	Feinmahlung	85 % kub., 8 % CoO, 7 % $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$	5,34 ± 0,01

Ein Abdampfen des Co kann demnach relativ sicher ausgeschlossen werden. Durch die Literatur wurde bisher das Co als das beweglichste Kation ( $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Sr} > \text{La/Ba}$ ) bestimmt [308; 309; 311]. Die Sintertemperatur des BSCF8020(SVT) wurde auf 1200 °C (siehe Kapitel 5.3) festgelegt, was die ermittelten CoO-Anteile bestätigt.

Das  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$  ist eine intermediäre Phase, welche sich aus den beiden Ausgangscarbonaten ( $\text{BaCO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$ ) bei der Sinterung gebildet haben könnte [312]. Die gewählte Sintertemperatur ist niedriger als die jeweilige Zersetzungstemperatur der Einzelcarbonate. Aus der Literatur und den eigenen Präparationen wurde bereits deutlich, dass die Temperaturen der Einzelcarbonate nicht nötig sind, um die Keramik erfolgreich zu präparieren. Bei der Präparation von SVT lag die Sintertemperatur 75 K höher



als bei den eigenen Präparationen. Ausschlaggebend für die nicht vollständige Entsäuerung der Carbonate und der Bildung des  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$  ist die relativ große Abmessung der Presslinge. Die Sinterung (siehe Kapitel 5.3) wurde in kompakten Stücken (NF2-250/124/64 mm) vorgenommen. Mögliche Gründe dafür wären, dass die Temperatur im Inneren der Presslinge, auf Grund ihrer Abmessungen und der Sinterdauer, nicht das nötige Niveau erreicht hat. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Abtransport des frei werdenden  $\text{CO}_2$  durch die relativ dichten Sinterkörper behindert wurde.

Die Reindichte von BSCF8020 zu BSCF2080 steigt deutlich weniger an, als die dazu gehörige Formelmasse. Das BSCF-System hat demnach eine Verkleinerung der Ionendichte bzw. eine Vergrößerung der mittleren Ionenabstände mit sinkendem Co/Fe-Verhältnis.

### 7.1.3 Phasenbestand von SM und CSMF5050

Die Röntgendiffraktogramme beider Referenzmaterialien, welche ausschließlich über die Feinmahlung präpariert wurden, sind in Abbildung 35 zusammengestellt. Der Ablauf der Präparation ist in Kapitel 5.4 wiederzufinden.

Die XRD-Auswertung des SM zeigte eine markante Ausbildung der hexagonalen Phase. Eine quantitative Phasenanalyse ergab keine Anteile der kubischen Struktur. Einige ausgewählte Beugungsmaxima konnten einer orthorhombischen  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ -Phase zugeordnet werden. Die hohe Anzahl sich überlagernder Beugungsmaxima lässt eine aussagekräftige quantitative Berechnung nicht zu, da der Algorithmus bei der Verfeinerung immer alle Anteile dieser Phase zuordnet und die anderen gegen null iteriert. Auf Grund der gefundenen Anzahl, der Höhe und der Ausbildung der Beugungsmaxima, die dem  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ , qualitativ zugeordnet werden konnten, kann deren Anteil  $< 2\%$  eingegrenzt werden. Das CSMF5050, kann als reinphasig kubisch indiziert werden.

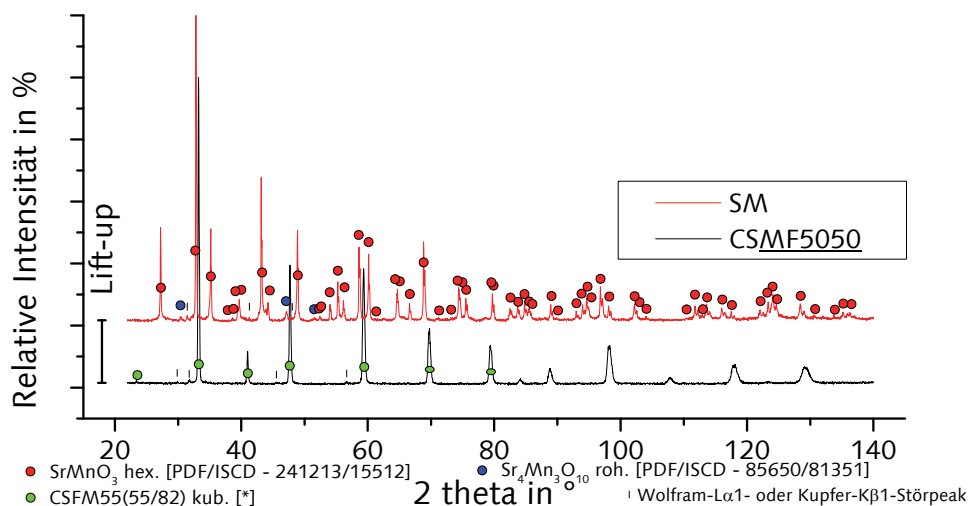


Abbildung 35: Röntgenpulverdiffraktogramme von SM und CSMF5050 hergestellt über die Feinmahlung \* $[110; 159; 256]$

In Tabelle 5 sind die Phasenanteile von SM und CSMF5050 zusammengestellt. Es wird deutlich, dass die beiden Zusammensetzungen einphasig präpariert werden konnten. Die Reindichte des SM liegt auf dem Niveau von BSCF8020 und die des CSMF5050 ist die niedrigste aller ausgewählten Zusammensetzungen.

**Tabelle 5: Phasenanteile und Reindichten von SM und CSMF5050**

	Präparation	Phasenbestand	Reindichte in g/cm <sup>3</sup>
SM	Feinmahlung	100 % hex.	5,39 ± 0,01
CSMF5050	Feinmahlung	100 % kub.	4,76 ± 0,02

## 7.2 Charakterisierung der Perowskitkeramiken im Hinblick auf die Verwendung zur Sauerstoffbereitstellung – Phasenbestand und Masseverlust nach O<sub>2</sub>-Ausbau

Um Kenntnis über die Menge an O<sub>2</sub>, die jede der ausgewählten keramischen Zusammensetzungen bereitstellen kann, zu erlangen wurden O<sub>2</sub>-Ausbauversuche in Ar durchgeführt. Für diese Versuche wurden ausschließlich Zusammensetzungen nach eigener Präparation genutzt. Alle verwendeten Materialien sind über die Feinmahlung hergestellt worden. Es wurden jeweils 10 g jedes Probenmaterials (Partikelgröße < 36 µm) in die HT-Versuchsanlage eingebaut. Danach wurde die gesamte Anlage für 30 Minuten mit Ar (4.6, 300 ml/min, p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1·10<sup>-5</sup> bar) geflutet, um den p<sub>O<sub>2</sub></sub> im System auf 2·10<sup>-5</sup> bar zu erniedrigen. Beim Erreichen des gewünschten p<sub>O<sub>2</sub></sub> wurde begonnen den Probenraum mit einer Geschwindigkeit von 5 K/min aufzuheizen. Mit dem Erlangen der Zieltemperatur wurde die Temperatur für 90 Minuten gehalten und anschließend durch die natürliche Konvektion der Versuchsanlage nahe Raumtemperatur abgekühlt.

Jede Probe wurde vor der Behandlung auf ± 0,0001 g gewogen. Nach der Abkühlung wurde die Probe aus der HT-Versuchsanlage ausgebaut und direkt erneut gewogen. Während des gesamten Temperaturregimes wurde der Ar-Fluss per MFC konstant gehalten, um eine gleichbleibende p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Senke gewährleisten zu können. Zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes ist der HT-Anlage eine Sauerstoffsonde, wie in Kapitel 6.6 beschrieben, nachgeschaltet. Mit XRD wurde die Phasenzusammensetzung aller Proben nach dem O<sub>2</sub>-Ausbau ermittelt.

Die Röntgendiffraktogramme sind im Anhang B (Abbildung 80 bis 84) zu finden. Die Phasenanteile sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6: Phasenanteile der Perowskit-Keramiken infolge des O<sub>2</sub>-Ausbaus**  
in Ar (p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2·10<sup>-5</sup> bar, 90 min) bei verschiedenen Zieltemperaturen (650 , 850 , 1000 °C)

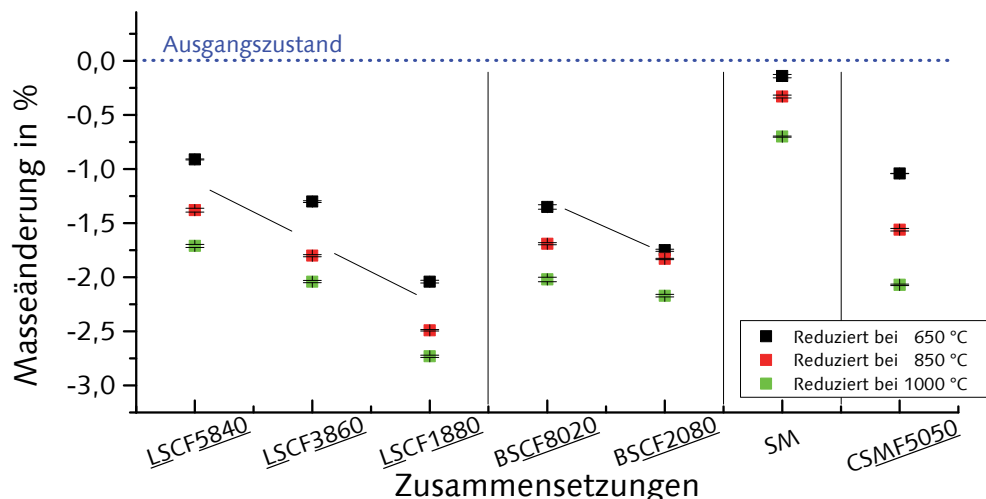
Zusammensetzung	Präparation	Temperatur des O <sub>2</sub> -Ausbaus		
		650 °C	850 °C	1000 °C
		Phasenbestand		
<u>LSCF5840</u>	Feinmahlung	63 % kub., 37 % trig.	64 % kub., 36 % trig.	64 % kub., 36 % trig.
<u>LSCF3860</u>	Feinmahlung	63 % kub., 37 % trig.	75 % kub., 25 % trig.	80 % kub., 20 % trig.
<u>LSCF1880</u>	Feinmahlung	82 % kub., 18 % trig. + unbekannte Phase mit steigendem Anteil zu höherer Temperatur (nicht mit in die quant. Phasenanalyse einbezogen)	78 % kub., 22 % trig.	98 % kub., 2 % trig.
<u>BSCF8020</u>	Feinmahlung	100 % kub.	100 % kub.	100 % kub.
<u>BSCF2080</u>	Feinmahlung	100 % kub.	100 % kub.	100 % kub.
SM	Feinmahlung	100 % hex.	100 % hex.	100 % hex.
CSMF5050	Feinmahlung	100 % kub.	100 % kub.	100 % kub.

Während die Zusammensetzungen BSCF8020, BSCF2080, SM und CSMF5050 keine Strukturveränderung zeigen, ist bei den LSCF-Zusammensetzungen eine Verschiebung des Phasenverhältnisses, mit steigender Zieltemperatur, hin zur kubischen Kristallstruktur festzustellen. Desweiteren wurde beim LSCF1880 die Ausbildung einer weiteren Phase gemessen, welche ebenfalls mit steigender Zieltemperatur zunimmt. Aus der Differenz der Masse jeder Probe, vor und nach dem O<sub>2</sub>-Ausbau in reduzierend wirkendem Ar, kann unmittelbar auf die relativen Masseänderungen geschlossen werden. Diese Masseverringerungen sind in Abbildung 36 dargestellt. Auf Grund des allgemein bekannten Verhaltens solcher Perowskite kann davon ausgegangen werden, dass der Masseverlust ausschließlich auf Sauerstoffabgabe zurückzuführen ist.

Die drei LSCF-Zusammensetzungen zeigen systematische Abhängigkeiten vom La/Sr-Verhältnis (siehe Abbildung 36). Mit sinkendem La-Gehalt steigt die O<sub>2</sub>-Ausbaumenge. Im Vergleich des grundsätzlichen Verhaltens hat das LSCF5840 bei jeder Temperatur die niedrigste O<sub>2</sub>-Abgabe, gefolgt von LSCF3860 und LSCF1880.

Dabei zeigt sich, dass jede der Keramiken bis 650 °C den größten Masseverlust, infolge des O<sub>2</sub>-Ausbaus, hat. Bis 850 °C nimmt die Masse aller drei Zusammensetzungen im gleichen Maße ab, während sich zwischen 850 und 1000 °C die weitere Masseverringerung deutlich schwächer ist. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Temperatur, bei der die O<sub>2</sub>-Abgabe maximal ist, mit steigender Substitution von La durch Sr (A-Kationen), steigt.

Beim Vergleich der BSCF-Keramiken, bei denen das Co/Fe-Verhältnis (B-Kationen) variiert wurde, steigt die O<sub>2</sub>-Abgabe im niedrigen Temperaturbereich (bis 650 °C) mit höherem Fe-Gehalt an. BSCF8020 zeigt eine gleichmäßige Masseverringerung mit jedem Temperaturschritt, was sich positiv auf das Verhalten einer gezielten Sauerstoffentladung auswirken kann. Die Masse des BSCF2080 fällt dagegen bis 650 °C stärker ab. Bis 850 °C konnte keine weitere wesentliche Masseverringerung registriert werden. Erst im Bereich zwischen 850 und 1000 °C baut das Material wieder Masse ab.



**Abbildung 36:** Masseverringerung der ausgewählten Perowskite (< 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion, ± Streubreite der Werte

In Tabelle 7 sind die gemessenen Masseverringerungen dargestellt. Aus den Masseänderungen wurden zusätzlich die O<sub>2</sub>-Stoffmengen und die O<sub>2</sub>-Volumina errechnet.

Im Vergleich der höheren zwei Temperaturen liegt die Masseverringering, der beiden Zusammensetzungen (BSCF8020 und BSCF2080), auf verhältnismäßig gleichem Niveau zwischen LSCF5840 und LSCF3860. Aus dieser Querbeziehung kann geschlussfolgert werden, dass eine Veränderung des A-Kationenverhältnisses einen deutlich höheren Einfluss auf die Sauerstoffabgabe hat als bisher angenommen.

Der Ba-Anteil von beiden BSCF-Zusammensetzungen wurde mit 0,5 fixiert, da Ba die gleichen Gitterplätze besetzt wie La und damit die Sr-Substitution zwischen den beiden LSCF3860 und LSCF5840 eingeordnet werden kann. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Einfluss der zusätzlichen positiven Ladung, des La(+III) gegenüber Ba(+II), verhältnismäßig gering ist.

**Tabelle 7: Maximal ausbaubare Sauerstoffmengen der untersuchten Perowskite aus Abbildung 36**  
(gemessen:  $\Delta m/m_0$  in % und berechnet:  $n_{O_2}$  in  $\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$ ,  $V_{O_2}$  in  $\text{Nml O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$ )

Zusammensetzung	O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur								
	650 °C			850 °C			1000 °C		
	$\Delta m/m_0$	$n_{O_2}$	$V_{O_2}$	$\Delta m/m_0$	$n_{O_2}$	$V_{O_2}$	$\Delta m/m_0$	$n_{O_2}$	$V_{O_2}$
<u>LSCF5840</u>	-0,91	1138	7,0	-1,38	1725	10,6	-1,71	2138	13,1
<u>LSCF3860</u>	-1,30	1625	9,9	-1,80	2250	13,8	-2,04	2550	15,6
<u>LSCF1880</u>	-2,04	2550	15,6	-2,49	2313	19,0	-2,73	3413	20,9
<u>BSCF8020</u>	-1,35	1688	10,3	-1,69	2113	12,9	-2,02	2525	15,4
<u>BSCF2080</u>	-1,75	2188	13,4	-1,83	2288	14,0	-2,17	2713	16,6
SM	-0,14	175	1,1	-0,33	413	2,5	-0,70	875	5,4
<u>CSMF5050</u>	-1,04	1300	8,0	-1,56	1950	11,9	-2,07	2588	15,8

Das SM ist das Material, welches insgesamt die niedrigsten O<sub>2</sub>-Ausbaumengen hat. Es ist die einzige Zusammensetzung, bei der die Masseverringering zwischen den Temperaturen größer wird, was auf eine merkliche Steigerung der Ausbaufähigkeit hin zu höheren Temperaturen schließen lässt. Das CSMF5050 zeigt, wie alle anderen Zusammensetzungen (mit Ausnahme von SM) bis 650 °C die größte relative Masseabnahme. Die Schritte zu 850 respektive 1000 °C sind anschließend jeweils in etwa gleich. Während von CSMF5050 im Vergleich zu den BSCF-Keramiken bis 650 °C weniger Sauerstoff abgegeben werden kann, verringert sich die Differenz der Masseänderung mit steigender Temperatur. Damit hat CSMF5050 bei 1000 °C die gleiche Größenordnung an Masseänderung wie die beiden BSCF-Zusammensetzungen. Das bedeutet, dass CSMF5050 bei niedrigeren Temperaturen vergleichsweise weniger leistungsfähig hinsichtlich der Sauerstoffabgabe einzustufen ist. Bei hohen Temperaturen ist das Material auf gleichem Niveau. Es zeigte sich weiterhin, dass sich CSMF5050 und LSCF5840 trotz ihrer stark abweichenden Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Masseverluste ähnlich verhalten. Zusammenfassend zeigen die einzelnen Zusammensetzungen BSCF8020, BSCF2080, CSMF5050, LSCF3860 und LSCF5840 merkliche Unterschiede der Sauerstoffabgabe bei den jeweiligen Temperaturstufen.

In Bezug auf die starke Variation der Zusammensetzung liegen die O<sub>2</sub>-Abgaben auf vergleichbarem Niveau. Die einzigen beiden Keramiken die deutlich abweichen, sind das SM mit dem sehr niedrigen und das LSCF1880 mit dem höheren O<sub>2</sub>-Ausbau. Grundsätzlich lassen diese Untersuchungen noch den weiteren Schluss zu, dass ein SCF mit hoher Wahrscheinlichkeit noch mehr Sauerstoff abgeben kann.

Aus der Literatur ist jedoch bekannt, das SCF deutlichen Phasenumwandlungen und Zersetzungen unterliegt [218; 235; 237; 246]. Für LSCF1880 konnte in dieser Arbeit

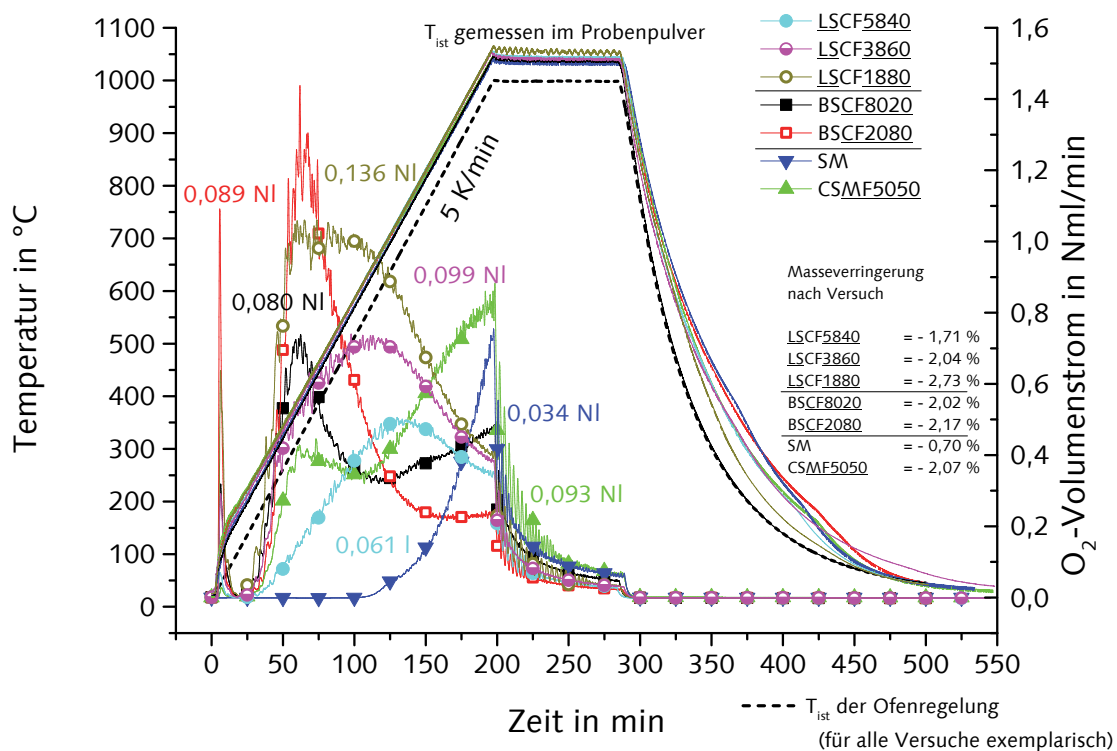
ebenfalls die Ausbildung von neuen Beugungsmaxima infolge des O<sub>2</sub>-Ausbaus festgestellt werden. Aus diesem Grund sind in der Materialevolution La oder Ba auf dem A-Platz zum Einsatz gekommen, da diese die Phasenumwandlung unterdrücken wie bereits in Kapitel 4 und Abbildung 17 beschrieben.

### 7.3 Dynamik des Sauerstoff-Ausbaus der Perowskitkeramiken beim Aufheizen – Messung des erzeugten O<sub>2</sub>-Volumenstromes

#### 7.3.1 Grundsätzlicher Überblick zu dem Verhalten beim O<sub>2</sub>-Ausbau bis 1000 °C

Aus den bisherigen Messungen zur Masseänderung wurde deutlich, dass jedes der untersuchten Materialien sein ganz eigenes Sauerstoffabgabeverhalten haben muss. Um dieses spezifizieren zu können, erschien es nötig, den kompletten Verlauf der Sauerstoffabgabe sichtbar zu machen. Dazu wurde der gleiche Versuchsablauf in der HT-Versuchsanlage durchgeführt wie in Kapitel 7.2 beschrieben. Alle keramischen Zusammensetzungen, die in diesem Kapitel betrachtet werden, entsprechen ebenfalls den Keramiken, der Herstellung und der Partikelgröße des Kapitels 7.2. Der O<sub>2</sub>-Sensor am Probenraumausgang wurde verwendet, um den O<sub>2</sub>-Volumenstrom zu ermitteln.

In Abbildung 37 zeigt die schwarze, gestrichelte Linie die vom Temperaturregler-Thermoelement gemessene Temperatur. Diese nutzt der Regler, um die Temperatur im Ofen auszuregeln. Die gewünschte Aufheizgeschwindigkeit (5 K/min) wird eingehalten. Beim Erreichen der Zieltemperatur überschwingt das Heizsystem unwesentlich (ca. 5 K). Anschließend wird die gewünschte Temperatur konstant gehalten ( $\pm 1$  K). Nach 90 Minuten kühlt das Ofensystem mit natürlicher Konvektion ab.



**Abbildung 37:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik der ausgewählten Keramiken (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit von 1000 °C, einer Haltezeit von 90 min und der Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Die Temperaturen im Probenmaterial werden von diesem Thermoelement immer deutlich höher registriert als die des Temperaturregler-Thermoelements, obwohl die beiden Temperaturfühler nur weniger als 1 cm entfernt voneinander positioniert sind.

Diese beobachtete Temperaturdifferenz ist wahrscheinlich auf die Farbe des jeweiligen keramischen Materials und dessen Reaktion auf Wärmestrahlung zurückzuführen. Die Rohrtiegel und der Thermoelementenschutzmantel sind jeweils aus Sinterkorund. Im Gegensatz dazu sind die Perowskite dieser Arbeit alle anthrazitfarben bis schwarz. Sobald keine Heizleistung mehr eingetragen wird, baut sich die höhere Temperatur nahezu ohne Zeitverzögerung ab. Als weitere Bestätigung, dass die Heizleistung (Wärmestrahlung) des Ofens dafür verantwortlich ist, kann den Kurven des O<sub>2</sub>-Volumenstroms entnommen werden. Im gesamten Zeitraum des Eintragens von Heizleistung (kurze Heizimpulse) wirken die O<sub>2</sub>-Volumenstromkurven „zackig“. Ab dem Zeitpunkt der Abschaltung verläuft das O<sub>2</sub>-Volumenstromsignal „zackenfrei“ (monoton). Dies ist darauf zurückzuführen, dass jeder Eingriff der Regelung, zur Steigerung oder konstant Haltung der Temperatur im Ofenraum, zu einer „Zacke“ der dazugehörigen O<sub>2</sub>-Volumenstromkurve zugeordnet werden kann.

Kühlungseffekte, infolge des Sauerstoffausbaus beim Aufheizen, konnten mit diesen Messungen nicht aufgezeigt werden.

Die Volumenstromkurven in Abbildung 37 zeigen den reinen O<sub>2</sub>-Volumenstrom der Anlage während des jeweiligen Versuchsverlaufes. Dabei weist jede Keramik ihre spezifische Ausbaukurve auf.

Grundsätzlich ist allen Messungen ein kurzer Sauerstoffpeak bei bereits  $110 \pm 10$  °C gleich (Maximum I). Je nach Zusammensetzung ist dieser unterschiedlich stark ausgeprägt. Dieser Peak ist auf den oberflächlich adsorptiv gebundenen Sauerstoff zurückzuführen. Die Menge des adsorptiv gebundenen Sauerstoffs liegt unter 3 Vol.-% des gesamten ausbaubaren Sauerstoffs.

In Tabelle 8 ist zusammengefasst, dass alle Keramiken, außer SM, bereits bei  $185$  bis  $225 \pm 5$  °C den Beginn des Sauerstoffausbaus aus dem Volumen des Materials aufzeigen. Bei ca. 50 K oberhalb dieser Temperatur bauen alle Zusammensetzungen, bis auf SM, massiv Sauerstoff aus. Dabei ist der Anstieg des O<sub>2</sub>-Volumenstromes jeder Zusammensetzung unterschiedlich steil.

Mit größer werdendem La/Sr-Verhältnis sinkt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom, während sich das zweite Maximum des O<sub>2</sub>-Volumenstroms zu höheren Temperaturen verschiebt.

**Tabelle 8: Temperaturen der maximalen O<sub>2</sub>-Volumenströme der Perowskite, Temperaturverlauf gemäß Abbildung 37**

Zusammensetzung	Probentemperaturen der Maxima des O <sub>2</sub> -Volumenstromes		
	Maximum 1 (Oberfläche)	Maximum 2 (Volumen)	Maximum 3 (Volumen)
<u>LSCF5840</u>	$110 \pm 10$ °C	$720 \pm 10$ °C	\ <sup>25</sup>
<u>LSCF3860</u>	$115 \pm 10$ °C	$705 \pm 10$ °C	\
<u>LSCF1880</u>	$120 \pm 10$ °C	$535 \pm 15$ °C	\
<u>BSCF8020</u>	$95 \pm 5$ °C	$385 \pm 10$ °C	\
<u>BSCF2080</u>	$110 \pm 5$ °C	$420 \pm 10$ °C	\
SM	\	\	\
<u>CSMF5050</u>	$125 \pm 5$ °C	$410 \pm 10$ °C	\

\<sup>25</sup>: Es ist weder in der Aufheizphase noch bei der höchsten Temperatur von  $1040 \pm 10$  °C ein vollständig ausgebildetes Maximum beobachtbar.

Die beiden BSCF-Zusammensetzungen haben ihr zweites Maximum des O<sub>2</sub>-Volumenstroms im gleichen Temperaturbereich. Dieses Maximum des BSCF mit dem kleineren Co/Fe-Verhältnis ist deutlich ausgeprägter als das des BSCF mit mehr Co und weniger Fe. Das BSCF8020 beginnt dagegen bei weiterer Temperatursteigerung noch ein weiteres Mal verstärkt O<sub>2</sub> abzugeben.

Der Temperaturbereich in dem SM beginnt Sauerstoff abzugeben, ist deutlich größer als bei den anderen Keramiken. Bei der maximalen Versuchstemperatur übersteigt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom des SM den aller Co-haltigen Keramiken. Das CSMF5050 hat einen starken Anstieg des O<sub>2</sub>-Volumenstroms, ähnlich der beiden BSCF- und zwei der LSCF-Zusammensetzungen. Das zweite Maximum des O<sub>2</sub>-Volumenstroms liegt auf dem gleichen Temperaturniveau der genannten Keramiken, ist aber deutlich kleiner. Im Gegensatz zu allen anderen Keramiken zeigt das CSMF5050 wie BSCF8020 einen erneuten Anstieg.

Ab dem Erreichen der maximalen Versuchstemperatur und dem anschließenden 90-minütigen isothermen Bereich verhalten sich alle keramischen Zusammensetzungen auffällig ähnlich. Jede der Keramiken reagiert äußerst sensibel auf die Temperatur.

Es wird deutlich, dass trotz konstanter p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Senke die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf den O<sub>2</sub>-Ausbau hat. Die keramischen Zusammensetzungen benötigen demnach eine steigende Temperatur, um weiter Sauerstoff abgeben zu können.

Mit der Abschaltung der Heizung und dem damit verbundenen Einleiten der Abkühlphase fällt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom binnen weniger Minuten bis auf Werte nahe Null wie vor dem Zuschalten der Heizung ab.

### 7.3.2 O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik beim Aufheizen auf verschiedene Temperaturen

Aus dem Überblick zur O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik in Ar bis 1000 °C konnte grundlegende Kenntnis über die Materialvariationen gewonnen werden. Daraus folgten zusätzliche Charakterisierungen der O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Aus den bisherigen Versuchen konnte bereits abgeschätzt werden, dass niedrigere Temperaturen ebenfalls hohe O<sub>2</sub>-Ausbaumengen realisieren können bzw. die hohen Temperaturen für eine potentielle Anwendung gegebenenfalls nicht nötig sind.

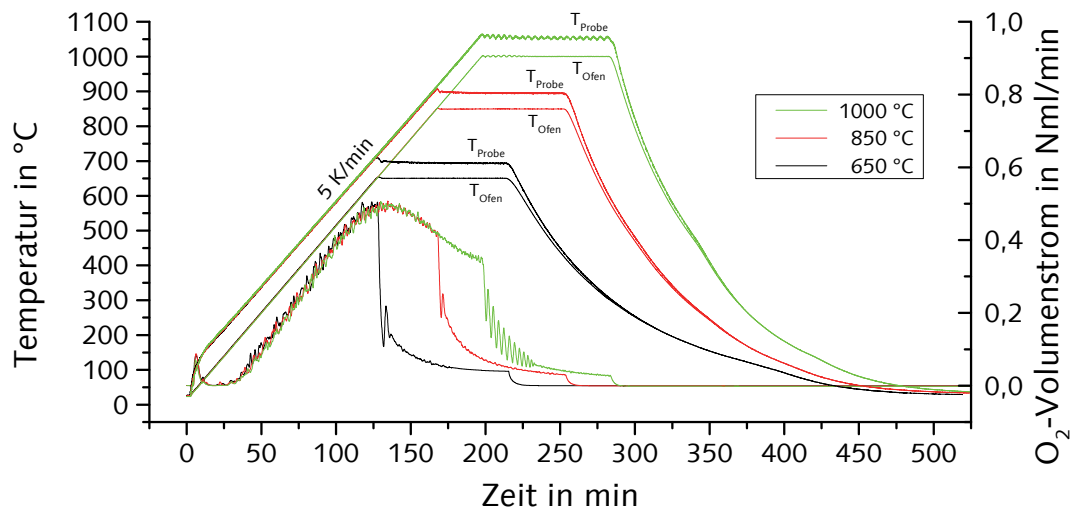
#### LSCF5840

Das LSCF5840 zeigt in allen Versuchen von Abbildung 38 bei 110 ± 5 °C einen kleinen Peak, welcher der oberflächlichen O<sub>2</sub>-Abgabe zuzuordnen ist. Bei 225 ± 5 °C beginnt das Material mit seiner eigentlichen O<sub>2</sub>-Abgabe aus dem Inneren. Dieser Volumenstrom steigt bis 720 ± 10 °C kontinuierlich an. Oberhalb dieser Temperatur verringert sich der O<sub>2</sub>-Ausbau. Bei diesem Material läuft diese Verringerung über den gesamten isothermen Bereich, da bereits wenige Kelvin oberhalb der niedrigsten Maximaltemperatur (650 °C, Ofentemperatur) das Maximum erreicht wurde.

Bis zur Einleitung des Abkühlvorganges ist die O<sub>2</sub>-Abgabe bereits merklich gesunken. Ab diesem Zeitpunkt fällt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom binnen kurzer Zeit bis auf den Eingangssauerstoffgehalt des Ar (p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2·10<sup>-5</sup> bar) ab.

Durch den O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar bei erhöhter Temperatur, verringert sich die Masse bis 650 °C im Verhältnis zu den anderen untersuchten Temperaturen am stärksten. Bei den höheren beiden Versuchstemperaturen konnte jeweils eine weitere Masseverringern festgestellt werden, jedoch ist diese mit jedem Temperaturschritt kleiner geworden.





**Abbildung 38:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von LSCF5840 (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Halte Temperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Die gemessenen O<sub>2</sub>-Volumina, welche pro g Material abgegeben wurden, verhalten sich analog der Masseverringering (siehe Tabelle 9). Dabei steht x für den Quotient aus der Masseänderung bis 650 °C zur Masseänderung bei den jeweilig höheren Temperaturen. Das y berechnet sich wie die Quotienten der Masseänderung jedoch anhand der gemessenen O<sub>2</sub>-Volumina. Zur Bewertung der Vergleichbarkeit der beiden Methoden kann der Quotient aus x und y gebildet werden. Dieser belegt, dass die beiden Methoden zur Bestimmung des ausbaubaren O<sub>2</sub> für LSCF5840 vergleichbare Werte liefern.

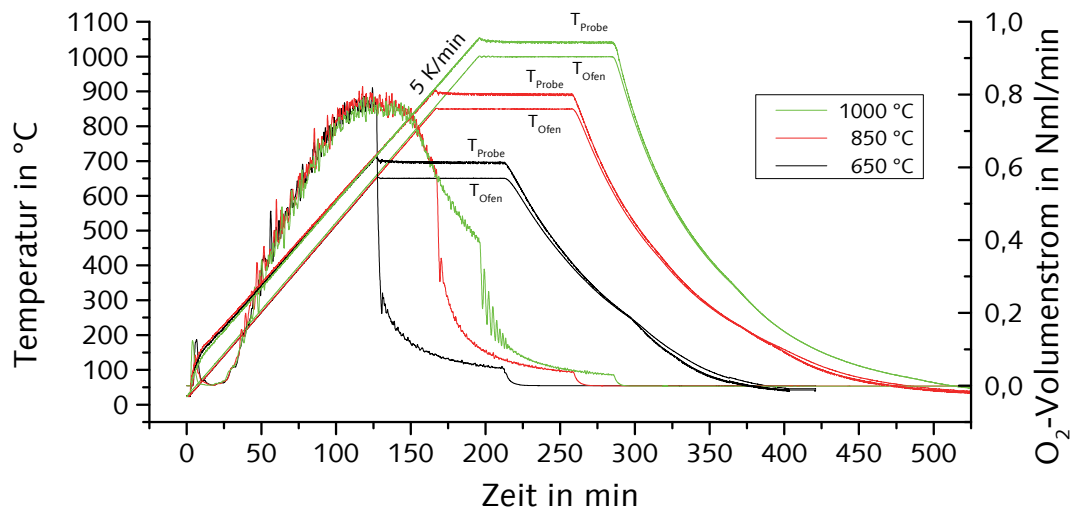
**Tabelle 9:** Masseverringering von LSCF5840, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen O<sub>2</sub>-Ausbaumenge (siehe Abbildung 38) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650\text{ °C}}/\Delta m_T|$ ;  $y = V_{O_2\ 650\text{ °C}}/V_{O_2\ T}$ )

O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	V <sub>O<sub>2</sub></sub>	y	x/y
650 °C	-0,91 %	-	3,2 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	-	-
850 °C	-1,38 %	0,66	5,1 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,63	1,05
1000 °C	-1,71 %	0,53	6,1 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,52	1,01

### LSCF3860

Wird die La-Substitution verringert, erhöht sich die O<sub>2</sub>-Ausbaumenge wie in Abbildung 39 zu sehen ist. Dies zeigt sich im Vergleich zum LSCF5840 durch die Höhe des absoluten Ausbaumaximums im O<sub>2</sub>-Volumenstrom. Der Verlauf aller Versuche ist dem des LSCF5840 grundsätzlich ähnlich. Das erste Maximum, welches der Oberflächenabgabe entspricht, liegt bei  $115 \pm 5$  °C. Bei  $190 \pm 5$  °C kann der Start des im Volumen gebundenen Sauerstoffs detektiert werden. Das zweite Maximum mit dem größten O<sub>2</sub>-Ausbau stellt sich in allen Versuchen bei  $705 \pm 10$  °C ein.





**Abbildung 39:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von LSCF3860 (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Ab dieser Temperatur verringert sich bei allen Versuchen der O<sub>2</sub>-Volumenstrom. Über den isothermen Bereich nimmt die Sauerstoffabgabe noch schneller ab und in der Abkühlphase sinkt diese unmittelbar auf den unteren Grenzwert des eingeströmten Ar.

Die Tabelle 10 zeigt, dass LSCF3860 höhere Masseverringernungen und ausbaubare O<sub>2</sub>-Volumina als das LSCF5840 hat. Innerhalb der einzelnen Temperaturschritte ist die ermittelte Verringerung der beiden Größen kleiner als beim LSCF5840, was bedeutet, dass LSCF3860 bei niedrigeren Reduzierungstemperaturen eingesetzt werden kann. Beide Methoden zur Bestimmung liefern bei LSCF3860 vergleichbare Werte (x/y).

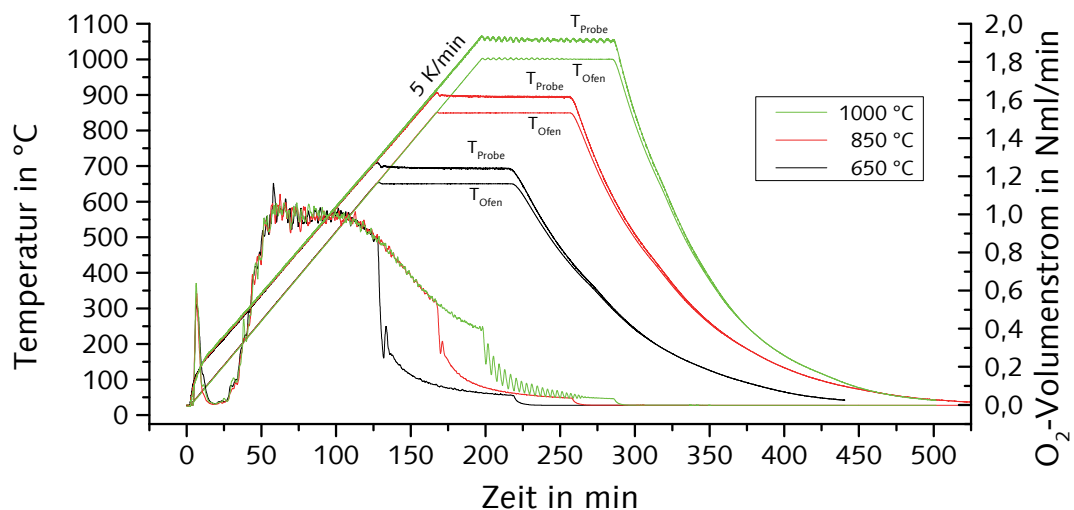
**Tabelle 10:** Masseverringernung von LSCF3860, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen O<sub>2</sub>-Ausbaumenge (siehe Abbildung 39) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650\text{ °C}}/\Delta m_T|$ ;  $y = V_{O_2\ 650\text{ °C}}/V_{O_2\ T}$ )

O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	V <sub>O<sub>2</sub></sub>	y	x/y
650 °C	-1,30 %	-	6,0 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	-	-
850 °C	-1,80 %	0,72	9,0 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,67	1,08
1000 °C	-2,04 %	0,64	9,9 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,61	1,05

### LSCF1880

In Abbildung 40 wird gezeigt, wie LSCF1880 mit dem kleinsten La/Sr-Verhältnis die größte Menge an Sauerstoff ausbaut. Trotz gleicher Partikelfeinheit ist das erste Maximum bei 120 °C ± 5 K merklich größer als bei den bei anderen LSCF-Zusammensetzungen, was auf eine höhere Oberflächenaktivität schließen lässt.

Der Beginn des Ausbaus an Volumensauerstoff startet bei einer Temperatur von 195 ± 10 °C und erreicht sein plateauartiges Maximum bei 500 ± 70 °C. Im weiteren Verlauf der Versuche verhält es sich analog der beiden anderen LSCF.



**Abbildung 40:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von LSCF1880 (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Beim Vergleich der ermittelten Masseverringernungen und O<sub>2</sub>-Volumina in Tabelle 11 fügt sich das LSCF1880 in die Variation der LSCF-Zusammensetzungen ein. Das kleine La/Sr-Verhältnis sorgt dafür, dass noch mehr Masse verringert und ebenfalls mehr Volumen an Sauerstoff ausgebaut wird. Die Änderung der Zuwächse beider Größen zeigt, dass das LSCF1880 bis 650 °C schon hohe Mengen an Sauerstoff ausbaut und bereits ab  $225 \pm 5$  °C zur Nutzung als Sauerstofflieferant dienen kann. Aus x/y wird deutlich, dass die beiden verwendeten Methoden bezüglich der O<sub>2</sub>-Abgabe ein einheitliches Bild widerspiegeln.

**Tabelle 11:** Masseverringernung von LSCF1880, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen O<sub>2</sub>-Ausbaumenge (siehe Abbildung 40) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650 \text{ °C}} / \Delta m_T|$ ;  $y = V_{O_2 \text{ 650 °C}} / V_{O_2 T}$ )

O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	V <sub>O<sub>2</sub></sub>	y	x/y
650 °C	-2,04 %	-	9,9 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	-	-
850 °C	-2,49 %	0,82	12,3 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,81	1,01
1000 °C	-2,73 %	0,75	13,6 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,73	1,03

### BSCF8020

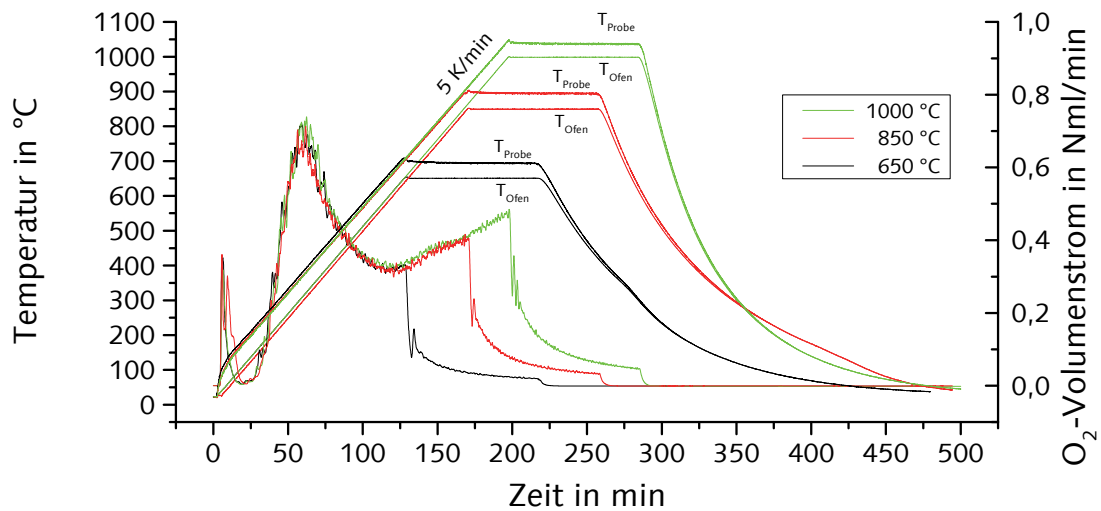
Der dynamische O<sub>2</sub>-Ausbau startet bei BSCF8020 in Abbildung 41 mit dem Maximum des Oberflächensauerstoffs bei  $95 \pm 5$  °C.

Ohne bis null abzufallen schließt sich der Anstieg zum Hauptmaximum ab  $185 \pm 5$  °C an. Bisherige Untersuchungen aus der Literatur legten den Beginn des O<sub>2</sub>-Ausbaus in groben Bereichen von 300 bis 550 °C fest [270; 313; 314].

Bereits bei  $385 \pm 5$  °C ist der maximale Sauerstoffvolumenstrom, des Materials erreicht.

Danach fällt dieser, trotz Temperaturerhöhung, bis  $665 \pm 10$  °C ab.

Anschließend beginnt das Material erneut verstärkt Sauerstoff, mit einem verhältnismäßig linearen Anstieg des O<sub>2</sub>-Volumenstroms, auszubauen, ohne dass ein weiteres Maximum, bis zur Versuchshöchsttemperatur von  $1040 \pm 2$  °C, erreicht wird.



**Abbildung 41:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von BSCF8020 (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Wie Tabelle 12 belegt, eignet sich BSCF8020 zum einen besonders für den O<sub>2</sub>-Ausbau bei niedrigen Temperaturen, da es am wenigsten Temperaturerhöhung vom Übergang der Oberflächen- zur Volumensauerstoffabgabe benötigt. Zum anderen hat es die bisher niedrigste Temperatur des zweiten Maximums bei verhältnismäßig hohen absoluten Sauerstoffabgaben. Die O<sub>2</sub>-Mengen die mit beiden Methoden ermittelt wurden, weichen verhältnismäßig gering ab (x/y).

**Tabelle 12:** Masseverringern von BSCF8020, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen O<sub>2</sub>-Ausbaumenge (siehe Abbildung 41) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650\text{ °C}} / \Delta m_T|$ ;  $y = V_{O_2\ 650\text{ °C}} / V_{O_2\ T}$ )

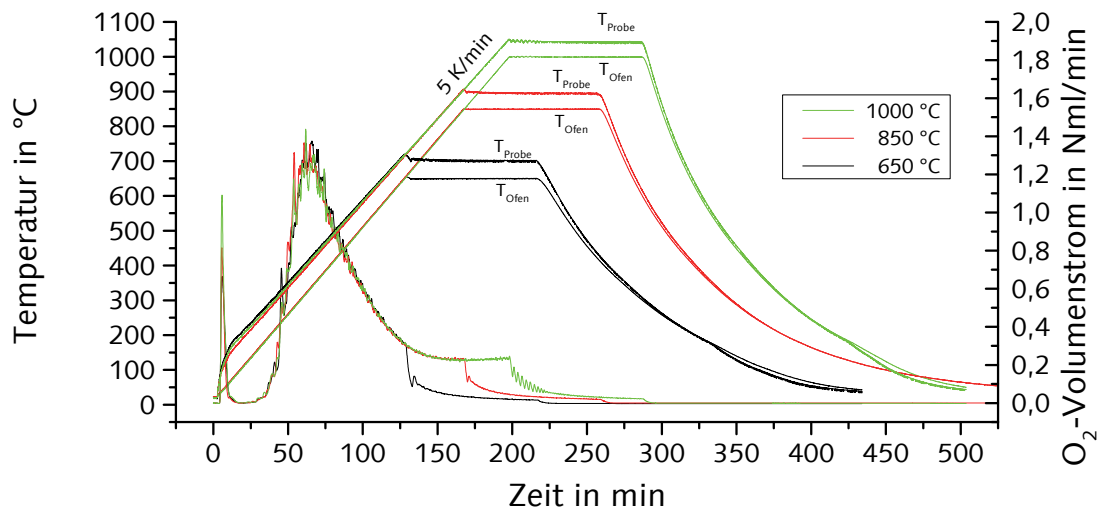
O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	V <sub>O<sub>2</sub></sub>	y	x/y
650 °C	-1,35 %	-	4,6 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	-	-
850 °C	-1,69 %	0,80	6,4 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,72	1,11
1000 °C	-2,02 %	0,67	8,0 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,58	1,16

### BSCF2080

Die BSCF-Zusammensetzung mit dem niedrigen Co/Fe-Verhältnis zeigt in Abbildung 42 die am stärksten ausgeprägten Peaks des O<sub>2</sub>-Volumenstroms infolge oberflächlicher und volumenhafter Sauerstoffabgabe des Materials. Ein erneutes Ansteigen des O<sub>2</sub>-Volumenstroms nach dem Rückgang des Hauptmaximums, wie es bei BSCF8020 zu sehen ist, fehlt vollständig.

Durch andere Forschungsvorhaben wurde bereits gezeigt, dass das Co/Fe-Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf das gesamte Materialverhalten des BSCF-Systems hat [315; 316].

Die Temperatur des ersten Maximums ist mit  $110 \pm 5$  °C höher als die des BSCF8020. Bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit fällt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom bis zum Beginn der Abgabe des Volumensauerstoffs im Gegensatz zu BSCF8020 bis auf den Ausgangs-sauerstoffpartialdruck der Anlage ab. Die Abgabe des Volumensauerstoffs beginnt bei  $210 \pm 5$  °C und ist damit ebenfalls höher als bei BSCF8020. Damit benötigt BSCF2080 höhere Temperatur zum Start der Sauerstoffabgabe.



**Abbildung 42:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von BSCF2080 (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Halte Temperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Der maximale Sauerstoffvolumenstrom des Materials ist bei  $420 \pm 5$  °C erreicht. Dieser ist um  $35 \pm 5$  K höher als bei BSCF8020. Der isotherme Bereich und die Abkühlung verlaufen in Äquivalenz zu allen anderen Materialzusammensetzungen.

Im Vergleich der Masseverringering infolge der Bildung des O<sub>2</sub> zeigt sich in Tabelle 13, dass BSCF2080 bereits sein Optimum zur O<sub>2</sub>-Abgabe unterhalb von 650 °C erreicht hat (siehe Tabelle 12). Der weitere Zugewinn durch Temperaturerhöhung ist im Verhältnis zu BSCF8020 gering.

Damit ist die absolute Menge an Sauerstoff, die pro Anteil an keramischem Material bis 650 °C bereitgestellt werden kann zwar größer, gleichzeitig wird aber höhere Temperatur benötigt, was die Zusammensetzung BSCF8020 zur Präferenz für den angestrebten Anwendungsfall macht. Mit Hilfe von x/y wird belegt, dass bei Temperaturerhöhung auf 850 °C eine geringe und bei Erhöhung auf 1000 °C keine Abweichung zwischen beiden Methoden vorliegt.

**Tabelle 13:** Masseverringering von BSCF2080, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen O<sub>2</sub>-Ausbaumenge (siehe Abbildung 42) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650\text{ °C}} / \Delta m_T|$ ;  $y = V_{O_2\ 650\text{ °C}} / V_{O_2\ T}$ )

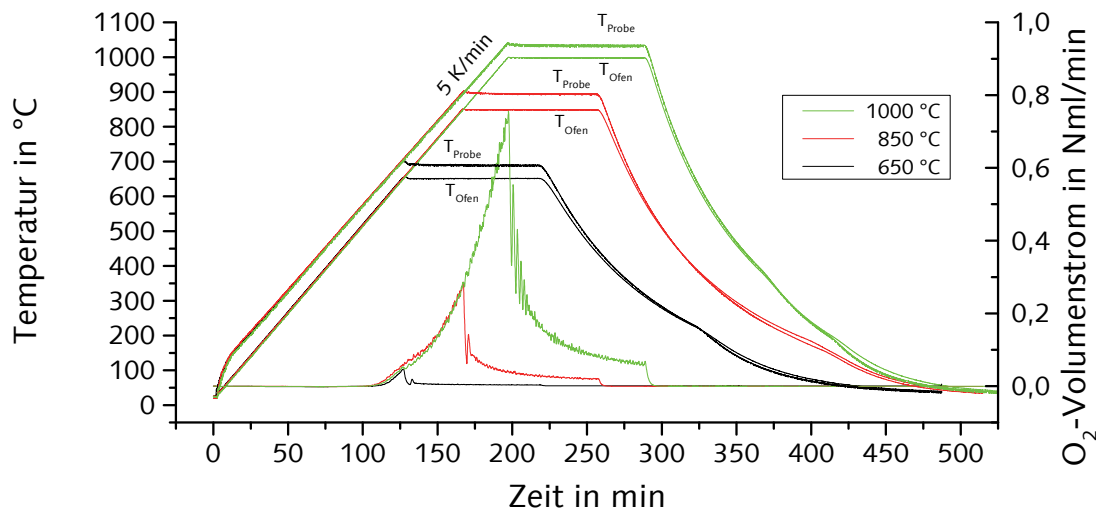
O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	V <sub>O<sub>2</sub></sub>	y	x/y
650 °C	-1,75 %	-	7,2 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	-	-
850 °C	-1,83 %	0,96	8,2 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,88	1,09
1000 °C	-2,17 %	0,81	8,9 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	0,81	1,00

#### SM und CSMF5050

Bei dem SM ist in Abbildung 43 als einzige der untersuchten Materialzusammensetzung kein Peak des O<sub>2</sub>-Volumenstroms infolge oberflächlicher Abgabe wahrzunehmen. Dies lässt den Rückschluss zu, dass Mn den Sauerstoff deutlich stärker an sich bindet als Co bzw. Fe. Ausschließlich das SM wurde in der hexagonalen Kristallstruktur präpariert. Die Untersuchungen bestätigen, dass die kubische Kristallstruktur, wie sie bei den anderen Zusammensetzungen mindestens anteilig vorhanden ist, leichter Sauerstoff abgeben kann. Diese Korrelation wurde bei den dichten keramischen Membranen zur Sauerstoff-

abtrennung hinsichtlich der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten und Permeationsraten in gleicher Weise gefunden [99].

Erst ab Temperaturen oberhalb von  $585 \pm 10^\circ\text{C}$  kann ein merklicher  $\text{O}_2$ -Ausbau registriert werden. Wird die Temperatur weiter gesteigert, erhöht sich gleichermaßen der  $\text{O}_2$ -Volumenstrom stetig bis zur höchsten Versuchstemperatur ( $1040 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Beim Erreichen der jeweiligen Haltetemperatur stoppt der Anstieg unmittelbar und beginnt über die gesamte Haltezeit zu fallen. Mit der Einleitung der Abkühlphase verringert sich der  $\text{O}_2$ -Volumenstrom binnen kürzester Zeit auf den Eingangssauerstoffpartialdruck der Ar-Atmosphäre.



**Abbildung 43:**  $\text{O}_2$ -Ausbau dynamik von SM (je 10 g,  $< 36 \mu\text{m}$ , Feinmahlung), in Ar ( $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000  $^\circ\text{C}$ ), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

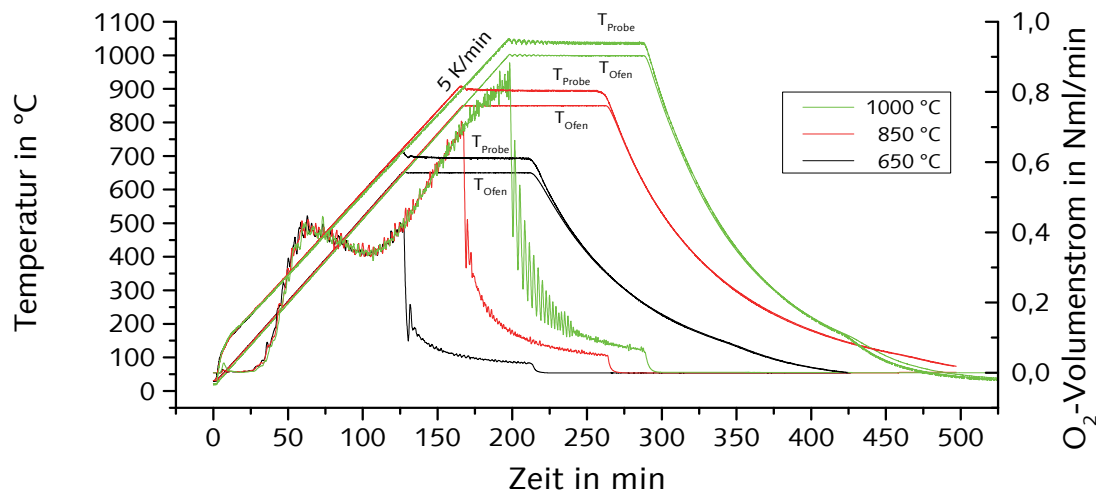
Das SM kann über alle Temperaturen nur vergleichsweise wenig Sauerstoff abgeben. Seine  $\text{O}_2$ -Abgabeleistung steigt jedoch mit jeder Haltetemperatur weiter an, wie Tabelle 14 belegt. Dies bedeutet, dass SM eher als regeneratives Sauerstoffspeichermaterial für besonders hohe Temperaturen geeignet sein kann, wie sie z. B. bei der CLC-Technologie auftreten, und die optimale Temperatur zur Sauerstoffgewinnung noch nicht erreicht ist. Die beiden Methoden zur Bestimmung der  $\text{O}_2$ -Menge zeigen bei SM deutliche Abweichungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bis 650  $^\circ\text{C}$  nur sehr kleine Mengen an  $\text{O}_2$  ausgebaut werden und die Präzision der Bestimmung ( $V_{\text{O}_2} \ll 1 \text{ Nml O}_2/\text{gPerowskit}$ ) nicht im erforderlichen Maße gegeben ist.

**Tabelle 14:** Masseverringerng von SM, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen  $\text{O}_2$ -Ausbaumenge (siehe Abbildung 43) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650^\circ\text{C}}/\Delta m_T|$ ;  $y = V_{\text{O}_2 650^\circ\text{C}}/V_{\text{O}_2 T}$ )

$\text{O}_2$ -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	$V_{\text{O}_2}$	y	x/y
650 $^\circ\text{C}$	-0,14 %	-	0,1 Nml $\text{O}_2/\text{gPerowskit}$	-	-
850 $^\circ\text{C}$	-0,33 %	0,42	1,0 Nml $\text{O}_2/\text{gPerowskit}$	0,10	4,20
1000 $^\circ\text{C}$	-0,70 %	0,20	3,4 Nml $\text{O}_2/\text{gPerowskit}$	0,03	6,67

Das CSMF5050 zeigt in Abbildung 44 gleichzeitig ähnliches Verhalten in seiner  $\text{O}_2$ -Ausbau dynamik wie SM aber auch wie die LSCF- und BSCF-Zusammensetzungen. Bei niedrigen Temperaturen ( $125 \pm 5^\circ\text{C}$ ) entsteht bei dem Material ein Maximum, welches

trotz gleicher Partikelfraktion aber deutlich kleiner ist, als die der BSCF- und LSCF-Materialien. Ab  $225 \pm 5^\circ\text{C}$  beginnt die eigentliche  $\text{O}_2$ -Abgabe und das zweite Maximum des  $\text{O}_2$ -Stromes aus dem Partikelvolumen ist bei  $410 \pm 10^\circ\text{C}$  erreicht. Dieses Maximum befindet sich im ähnlichen Temperaturbereich wie bei den BSCF- und LSCF-Zusammensetzungen. Mit weiterer Temperaturerhöhung sinkt der  $\text{O}_2$ -Strom bis  $612 \pm 10^\circ\text{C}$  ab, um anschließend bis zur Höchsttemperatur stetig zu steigen. Dies entspricht dem Verlauf des SM.



**Abbildung 44:**  $\text{O}_2$ -Ausbaudynamik von CSMF5050 (je 10 g,  $< 36 \mu\text{m}$ , Feinmahlung), in Ar ( $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Bei dem CSMF5050 kann in Tabelle 15 mit jeder Steigerung der Reduktionstemperatur eine merkliche Erhöhung der Sauerstoffmenge erzielt werden. Auf Grund seiner  $\text{O}_2$ -Ausbaudynamik wird ersichtlich, dass das Material für Anwendungsfälle mit Temperaturen deutlich oberhalb von  $450^\circ\text{C}$  besser geeignet ist. Die Bestimmung der Masseänderung und der  $\text{O}_2$ -Volumina zeigen bei CSMF5050 noch vergleichbare Ergebnisse.

**Tabelle 15:** Masseverringern von CSMF5050, infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, im Vergleich zur volumetrisch gemessenen  $\text{O}_2$ -Ausbaumenge (siehe Abbildung 44) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die Temperaturstufen ( $x = |\Delta m_{650^\circ\text{C}} / \Delta m_T|$ ;  $y = V_{\text{O}_2 650^\circ\text{C}} / V_{\text{O}_2 T}$ )

$\text{O}_2$ -Ausbautemperatur T	$\Delta m/m_0$	x	$V_{\text{O}_2}$	y	x/y
650 °C	-1,04 %	-	3,7 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$	-	-
850 °C	-1,56 %	0,67	6,6 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$	0,56	1,19
1000 °C	-2,07 %	0,50	9,3 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$	0,40	1,26

#### 7.4 Vergleiche von cerimetrisch und gravimetrisch bestimmten Werten der mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen und Sauerstoffstöchiometrie der Keramiken vor und nach dem $\text{O}_2$ -Ausbau

Die Kenntnis der Oxidationszahlen der B-Kationen ist für die regenerative Sauerstoffbereitstellung von starkem Interesse. Die Sauerstoffstöchiometrie der Keramiken verändert sich direkt mit dem Oxidationszustand der B-Kationen. Anhand dieser ist es unmittelbar möglich, die maximale Menge an Sauerstoff zu ermitteln, welche pro Zyklus und eingesetzter Masse an keramischen Material generiert werden kann.



Des Weiteren können die Stabilitätsbereiche der einzelnen Zusammensetzungen damit spezifiziert werden. Es lassen sich für jede Temperatur und jeden  $p_{O_2}$ -Bereich zusätzliche Aussagen über die jeweilige Vakanzenkonzentration des Perowskits treffen.

Die verwendeten Keramiken aus Kapitel 7.3.2 wurden nach ihrer Herstellung mittels cerimetrischer Redoxtitration (Kapitel 6.3) auf die mittlere Oxidationszahl der B-Kationen geprüft. Die jeweiligen Mittelwerte sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Es wurde jede Probe in mindestens 9-facher Wiederholung bestimmt. Nach der  $O_2$ -Abgabe bei 650, 850 bzw. 1000 °C, ebenfalls aus Kapitel 7.3.2, wurde von jeder reduzierten Probe die mittlere Oxidationszahl der B-Kationen durch Cerimetrie (c) bestimmt (Streubreite:  $\pm 0,02$ ). Die Masseänderung (Gravimetrie: g) infolge des  $O_2$ -Ausbaus lässt einen vergleichenden Rückschluss auf den Oxidationszustand der B-Kationen zu.

**Tabelle 16: Mittlere Oxidationszahlen der B-Kationen im oxidierten (wie präparierten) und reduzierten Zustand aus cerimetrischer (c) und gravimetrischer (g) Bestimmung**

Zusammen- setzung	<u>LSCF5840</u>		<u>LSCF3860</u>		<u>LSCF1880</u>		<u>BSCF8020</u>		<u>BSCF2080</u>		SM		<u>CSMF5050</u>	
Oxidiert (wie präpariert)	+3,34		+3,50		+3,66		+3,00		+3,38		+3,94		+3,52	
	(Co <sub>0,20</sub> Fe <sub>0,80</sub> )													
	c	g	c	g	c	g	c	g	c	g	c	g	c	g
Red. 650 °C	+3,16	+3,09	+3,22	+3,16	+3,12	+3,15	+2,86	+2,64	+2,94	+2,92	+3,86	+3,91	+3,34	+3,31
Red. 850 °C	+2,92	+2,96	+3,08	+3,03	+2,98	+3,04	+2,74	+2,55	+2,92	+2,90	+3,84	+3,86	+3,22	+3,20
Red. 1000 °C	+2,78	+2,87	+2,86	+2,96	+2,88	+2,98	+2,68	+2,47	+2,90	+2,80	+3,80	+3,77	+3,12	+3,10
Mittlere Ladung der A-Kationen	+2,54		+2,34		+2,14		+2,00				+2,00		+2,00	

Im LSCF-System steigt die mittlere B-Kationen-Oxidationszahl der präparierten Keramiken mit fallendem La/Sr-Verhältnis bzw. sinkender Ladung der A-Kationen von +3,34 auf +3,66. Nach dem Sauerstoffausbau bei 650 °C liegen die B-Oxidationszahlen nahezu einheitlich bei +3,15. Sie sinken erwartungsgemäß weiter mit steigender  $O_2$ -Ausbautemperatur (Red. 850 °C bzw. Red. 1000 °C).

Im BSCF-System liegen die mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen der oxidierten (wie präparierten) Proben bei +3,00 bzw. +3,38. Nach dem  $O_2$ -Ausbau bei 650 °C werden mittlere Oxidationszahlen der B-Kationen gefunden, die bereits mehr oder weniger deutliche Werte unter +3,00 aufweisen.

Liegen die ermittelten Oxidationszahlen im Bereich von  $\geq 3,00$  werden bei allen untersuchten Keramiken im reduzierten Zustand praktisch identische Werte aus Cerimetrie und Gravimetrie gefunden, was in diesem Bereich für die Richtigkeit beider Bestimmungsverfahren spricht. Werden die Keramiken jedoch stärker reduziert (mittlere Oxidationszahlen  $< +3,00$ , punktierte Linie in Tabelle 16), sind insbesondere im BSCF-System, Tendenzen zu systematischen Abweichungen zwischen den cerimetrisch und gravimetrisch bestimmten mittleren B-Kationen-Oxidationszahlen in beiden Keramiksystemen festzustellen (Tendenz in BSCF  $c > g$  bzw. im LSCF  $c < g$ , schwächer). Da bisher aus der Literatur keine Analysewerte von, durch  $O_2$ -Ausbau stärker reduzierten Perowskitkeramiken mit sowohl Co- als auch Fe-Kationen bekannt sind, ist ein direkter Vergleich der Befunde mit Referenzen nicht gegeben.

Als Ursachen für die gefundenen Abweichungen sind einerseits der Reduktionsprozess in den Co/Fe-haltigen Keramiken ( $O_2$ -Ausbau) und andererseits die Spezifik der Bestimmungsmethoden (c und g) zu sehen.

Nach einer Untersuchung von Mizusaki [317] an LSF (B-Kation nur Fe) und LSC (B-Kation nur Co) ist im Bereich um  $p_{O_2} \approx 10^{-5}$  bar und Temperaturen von 850 bis 900 °C eher eine  $Co^{2+}$  als eine  $Fe^{2+}$ -Bildung zu erwarten. Letztere ist aber auch nicht sicher auszuschließen. Die Kurvenverläufe für die O-Stöchiometrie der beiden Keramiken LSF und LSC sind in Abbildung 45 einschließlich der berechneten mittleren Oxidationszahlen von Fe bzw. Co dargestellt.

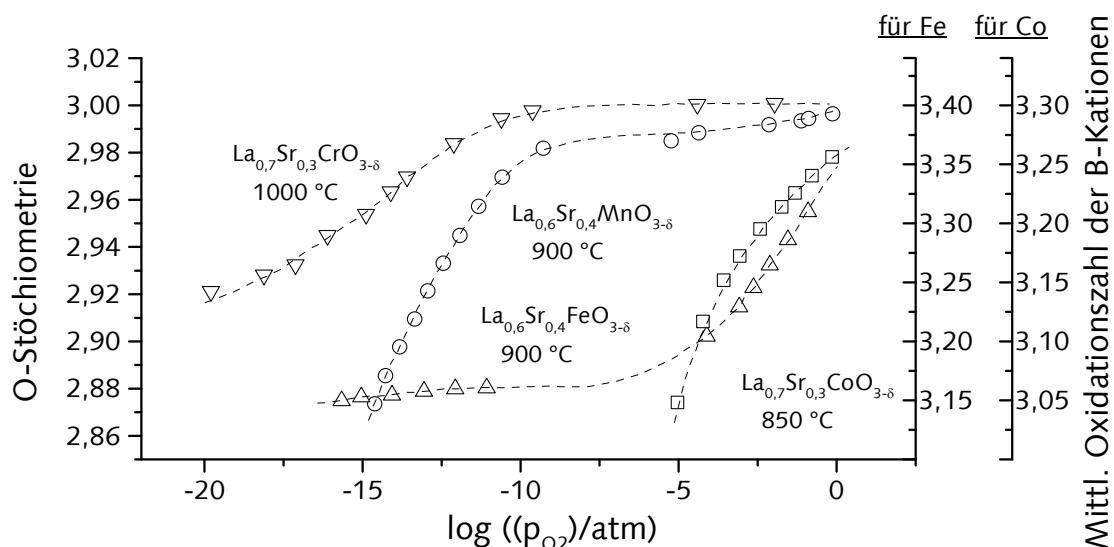


Abbildung 45: Änderung der O-Stöchiometrie und der berechneten mittleren B-Kationen-Oxidationszahlen von LSF und LSC nach [317]

Für das BSCF-System wurde ein analoges Verhalten geschlussfolgert [318]. Im angewendeten cerimetrischen Bestimmungsverfahren sollten beide B-Kationen ( $Co^{2+}$  und  $Fe^{2+}$ ) korrekt erfasst werden, sodass die Tendenz zu  $c > g$  in Tabelle 16 bei BSCF-Keramiken (insbesondere bei BSCF8020) möglicherweise durch die partielle Bildung von Peroxidsauerstoff ( $O^- - O^-$ ) beim Sauerstoffeinbau (unter Wirkung einer Komponente „BaO“) verursacht wird (siehe BRINSches Bariumperoxid-Verfahren [319]). Durch die übliche Berechnung aus Masseverringern (unter Annahme von ausschließlich Oxidsauerstoff ( $O^{2-}$ ) siehe Gleichung 1 und 2) ergäben sich dann zu niedrige mittlere B-Kationenoxidationszahlen als Gravimetriewerte g.

Die höheren, cerimetrisch ermittelten B-Oxidationszahlen sollten dann eher den realen mittleren Oxidationszustand der B-Kationen (Co u. Fe) widerspiegeln.

Die Bildung von Peroxidsauerstoff ist prinzipiell nicht auszuschließen, da Gasblasenbildung an BSCF8020-Partikeln in verdünnten Säuren zu beobachten ist. Ein analytisch-qualitativer Nachweis von Wasserstoffperoxid der sauren Lösung mit BSCF8020-Partikeln mittels Titanylsulfat oder Kaliumchromat war nicht möglich.

In Untersuchungen von Thampi [320] konnten oberflächengebundene Peroxide an  $SrTiO_3$  gefunden werden. In  $BaCoO_3$  wurden  $BaO_2$ - und  $BaO_3$ -Schichten ermittelt [238]. In  $BaZrO_3$  konnte mittels Raman-Spektroskopie  $O_2^{2-}$  nachgewiesen werden [321]. La-Sr-Mn-Perowskite sind gegenüber  $H_2O_2$  katalytisch aktiv [322].



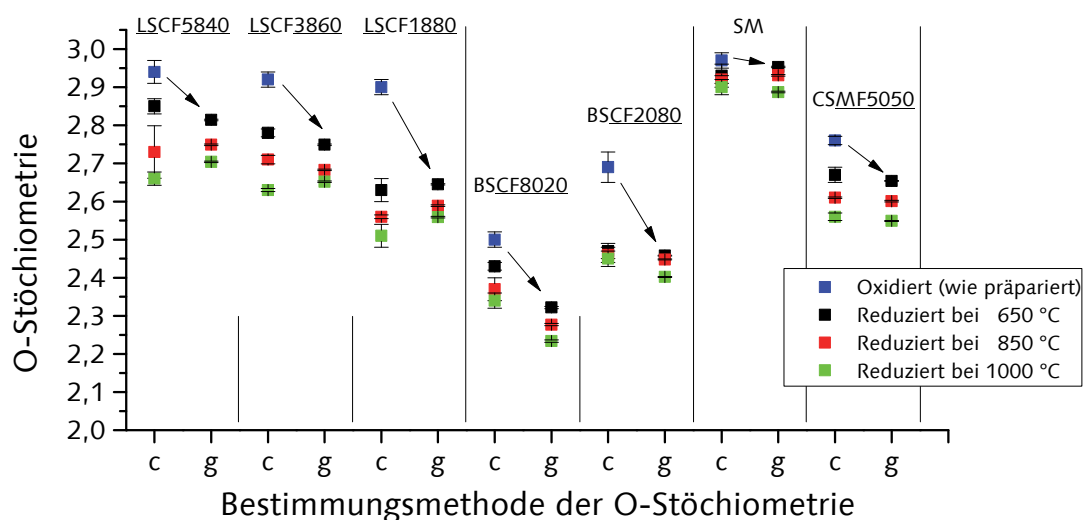
Das SM hat als einziges Material im Messfeld nur Kationen eines Elementes zur Ladungsneutralisation auf dem B-Gitterplatz. Weiterhin liegt es als hexagonale Struktur vor. Im Allgemeinen haben die kubischen Perowskitgitter die höchste O-Mobilität [256].

Aus den Untersuchungen zur O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik (siehe Kapitel 7.3.2) wurde deutlich, dass SM bis zur maximalen O<sub>2</sub>-Ausbautemperatur stetig immer weiter verstärkt O<sub>2</sub> ausbaut.

Die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des B-Kations ergab den Rückschluss darauf, dass sich 98,5 % aller Mn-Ionen im (+IV)-Zustand befinden (siehe Tabelle 16). Um alle Mn-Ionen in den (+III)-Zustand zu überführen, müsste sich die Sauerstoffstöchiometrie bis auf 2,5 reduzieren lassen, was einer Masseverringerung um -3,96 % entspräche. Durch die tatsächlich gemessene O<sub>2</sub>-Abgabe bei 1000 °C müssen sich demnach immer noch 94,5 % der Mn-Ionen im Oxidationszustand (+IV) befinden. Die O-Stöchiometrieänderungen zwischen dem oxidierten (wie präparierten) Zustand und den reduzierten Zuständen sind die kleinsten der untersuchten Perowskite, d. h., dass das SM die niedrigste Menge an Sauerstoff, bezogen auf die eigene Masse, abgeben kann. Die für SM ermittelten Werte von c und g sind übereinstimmend.

Für das CSMF5050 als Ba-, La- sowie Co-freier kubischer Perowskit mit zwei A- und zwei B-Kation-Spezies, erzielen beide Methoden vergleichbare Werte der mittleren Oxidationszustände der B-Kationen.

Aus den B-Kationen-Oxidationszuständen ist es möglich, die Sauerstoffstöchiometrie der Keramiken im oxidierten (wie präparierten) Zustand sowie in den reduzierten Zuständen zu ermitteln. Die berechneten Werte von allen O-Stöchiometrien (3-δ) sind in Abbildung 46 zusammengefasst.



**Abbildung 46:** Sauerstoffstöchiometrie von oxidierten (wie hergestellt) und reduzierten Perowskit-Keramiken aus Kapitel 7.3.2, bestimmt mittels cerimetrischer Redox Titration (c) und Gravimetrie (g)

Im Vergleich der drei La-haltigen Zusammensetzungen des LSCF-Systems folgt für das LSCF5840 die höchste Ausgangs-O-Stöchiometrie. Mit sinkendem La/Sr-Verhältnis nimmt diese tendenziell immer um 0,2 ab. Dieser Verlauf wird von dem La-Gehalt bestimmt, da La als A-Kation eine höhere Oxidationsstufe als Sr aufweist und die mittlere Oxidationszahl der B-Kationen in dieser Richtung steigt (siehe Tabelle 16).

Im BSCF-System hat das BSCF2080 mit dem größeren Fe-Gehalt eine deutlich höhere Ausgangs-O-Stöchiometrie als das BSCF8020. Die O-Stöchiometrie der Keramiken nach O<sub>2</sub>-Ausbau (Red. 650, 850 und 1000 °C) ergibt sich formal aus den ermittelten mittleren

B-Kationen-Oxidationszahlen durch Rechnung, wobei bei den aus gravimetrischen Werten abgeleiteten O-Stöchiometrien der verfälschende Einfluss von Peroxid zu beachten ist (BSCF2080, siehe Text zu Tabelle 16).

In Tabelle 25 (Anhang A) sind O-Stöchiometrien der untersuchten Systeme aus der Literatur zusammengetragen. Zur Bestimmung der Sauerstoffgehalte in den Keramiken wurden verschiedene Methoden genutzt. Die Werte zeigen auf Grund von analytischen Eigenheiten jeder verwendeten Methode oder kleinen, schlecht registrierbaren Anteilen von nicht-kubischen Perowskitphasen eine verhältnismäßig hohe Streuung [310; 318]. Die Sauerstoffstöchiometrien von Proben dieser Arbeit, welche sich entweder im Ausgangszustand (oxidiert, wie präpariert) oder in leichter Sauerstoffreduktion befinden, werden von der Literatur weitgehend bestätigt.

## **7.5 Einschätzung der untersuchten Perowskitkeramiken für den regenerativen Einsatz in einem Festbett-Reaktor**

### Eignung der LSCF-Keramiken

Die ausgewählten LSCF-Zusammensetzungen sind nach den bisherigen Untersuchungen nicht für die Anwendung in einem zyklisch arbeitenden Reaktor geeignet. Keines der drei Materialien konnte als reinphasig kubisch hergestellt werden. Mit sinkendem La/Sr-Verhältnis, sinkt der Anteil der kubischen Phase bei der Herstellung über die Feinmahlung. Werden LSCF-Zusammensetzungen mittels Sol-Gel-Verfahren präpariert, ist der Anteil der kubischen Phase direkt nach der Herstellung deutlich niedriger.

Durch Temperaturerhöhung oder  $p_{O_2}$ -Erniedrigung konnten nachteilige Veränderungen der nicht-kubischen Phasenanteile gezeigt werden. Mit sinkendem La/Sr-Verhältnis, prägt sich dieser Nachteil immer stärker aus.

Bei der Zusammensetzung mit dem niedrigsten La/Sr-Verhältnis konnte durch Reduktion eine Phasenneubildung, d. h. eine partielle Zersetzung der perowskitischen Phase, detektiert werden. Diese weitere Phase bildete sich bereits bei der ersten Reduktion. Die Zusammensetzung dieser Phase konnte nicht bestimmt werden. Der Anteil dieser zusätzlichen Phase konnte mit der Steigerung der Reduktionstemperatur merklich erhöht werden. Die Veränderung der bestehenden Phasen (partielle Zersetzung) und die Ausbildung neuer Phasen ist in den Röntgendiffraktogrammen von Girdauskaite [256] ebenfalls zu finden.

Der Anteil dieser Fremdphase im LSCF1880 (siehe Tabelle 6) könnte mit jedem  $O_2$ -Belade- und Entladezyklus weiter steigen. Für das LSCF3860 und das LSCF5840 konnte diese Fremdphase nicht unmittelbar röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Ausbildung dieser Phase durch zyklische Belastung, infolge Sauerstoffabgabe und -aufnahme, wird bei diesen beiden Zusammensetzungen aufgrund der höheren Ladung des La gebremst. Jedoch wird mit steigendem Anteil der Nicht-Perowskitphase eine drastische Verringerung der  $O_2$ -Ausbaukapazität erwartet. Des Weiteren zeigen die LSCF-Zusammensetzungen mit steigendem La/Sr-Verhältnis eine stark abnehmende Menge an ausbaubarem Sauerstoff, was den erhöhten Einsatz von La nicht sinnvoll erscheinen lässt.

Infolge dieses Materialverhaltens wird für das LSCF-System eine niedrige Beständigkeit gegenüber zyklischen Belastungen erwartet, weshalb keine weiteren Untersuchungen mehr geführt wurden.

### Eignung der BSCF-Keramiken

Das BSCF8020 ist bereits bei niedrigen Temperaturen, d. h. im Bereich von 250 bis 500 °C, in der Lage große Anteile seines Sauerstoffs abzugeben. Des Weiteren ist es in der Lage bei Temperaturen oberhalb von 500 °C weiterhin Sauerstoff bereitzustellen. Andere untersuchte Zusammensetzungen können in diesem Temperaturbereich keine signifikanten Mengen abgeben. Nach der Präparation liegt BSCF8020 vollständig kubisch vor. Es konnte durch die bisherigen Untersuchungen gezeigt werden, dass sich diese Zusammensetzung bei der O<sub>2</sub>-Entladung im angestrebten Bereich von T und p<sub>O2</sub> hinsichtlich der kubischen Phase äußerst beständig verhält.

Die Ausbildung einer hexagonalen Phase, kann zu einer Behinderung des O<sub>2</sub>-Ausbaus führen, weil die hexagonale BSCF-Phase eine deutlich höhere Sauerstoff-Leerstellen Bildungsenergie hat [247]. Für den Anwendungsfall dieser Arbeit ist die Bildung der hexagonalen Phase weitgehend ausgeschlossen, da mit sinkender Sauerstoffstöchiometrie die kubische Phase energetisch immer günstiger wird und die Sauerstoffvakanten die kubische Phase unterhalb von O<sub>2,25</sub> immer stärker stabilisieren [323; 324]. Im gewählten Anwendungsfall mit zyklischer O<sub>2</sub>-Entladung und -Beladung ist die Zeit in der die Keramik zur O<sub>2</sub>-Beladung der Luft ausgesetzt so kurz, dass die Ausbildung der hexagonalen Phase irrelevant ist. Weiterhin würde sich bei der nächsten O<sub>2</sub>-Entladung die kubische Phase wieder ausbilden können.

Im Vergleich der maximal möglichen O<sub>2</sub>-Abgabemengen liegt es unterhalb von LSCF1880, muss dafür aber keine Phasenumwandlung vollziehen. Von den Zusammensetzungen LSCF3860 und LSCF5840 kann es sich deutlich absetzen.

Das BSCF2080 zeigte in den bisherigen Untersuchungen eine tendenziell höhere maximale O<sub>2</sub>-Abgabemenge als BSCF8020, jedoch wird diese größere Menge ausschließlich im niedrigen Temperaturbereich (zwischen 250 und 650 °C) abgeben.

Je höher die Temperatur desto kleiner wird der „O<sub>2</sub>-Mengenvorsprung“ von BSCF2080. Die O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik hat gezeigt, dass BSCF2080 einen stark ausgeprägten Anstieg des O<sub>2</sub>-Ausbaus hat, welcher anschließend auf nicht nutzbare Werte abfällt (peakartiger Verlauf). Dieses Ausbauverhalten ist regelungstechnisch aufwendig in einen konstanten O<sub>2</sub>-Volumenstrom zu vergleichmäßigen.

Im Vergleich aller untersuchten Zusammensetzungen dieser Arbeit hat das BSCF2080 hinsichtlich der Erzeugung eines konstant ausgeregelten O<sub>2</sub>-Volumenstroms das ungünstigste Materialverhalten.

Die nötige Energie zur Bildung von Vakanten steigt proportional mit der Menge an Fe [325]. Dies konnte mit dem dynamischen O<sub>2</sub>-Ausbauverhalten bestätigt werden, bei dem gezeigt wurde, dass für den Übergang vom oberflächlich abgegebenen Sauerstoff zum Beginn des Ausbaus des Volumensauerstoffs, eine deutlich höhere Temperatur nötig ist. Demnach ist ein Fe reicheres BSCF weniger für die zyklische Sauerstofferzeugung geeignet.

### Eignung der SM- und CSMF5050-Keramik

Die beiden Referenzzusammensetzungen SM und CSMF5050 fallen im Vergleich der O<sub>2</sub>-Abgabemenge deutlich ab. Das SM zeigt zwar eine O<sub>2</sub>-Abgabe, aber mit seiner hexagonalen Struktur ist diese so gering, dass im Einsatzfall deutlich größere Mengen an keramischer Schüttung verwendet werden müssten. Des Weiteren ist beim Einsatz von

größeren Mengen die schnelle Temperaturänderung zunehmend problematisch und die Durchströmbbarkeit sinkt ebenfalls, was den O<sub>2</sub>-Austausch behindert. Beim SM konnte in den Messungen zur O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik festgestellt werden, dass es erst ab 600 °C signifikante Mengen an Sauerstoff bereitstellen kann, was energetisch ungünstig ist.

CSMF5050 erweist sich ebenfalls nicht als geeignet für den zyklischen Anwendungsfall zur Sauerstoffbereitstellung, da es im Temperaturbereich bis 650 °C deutlich weniger Sauerstoff liefern kann als die anderen Materialien. Die O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik zeigte im Gegenzug dazu, dass es das einzige Material – neben dem BSCF8020 ist – welches oberhalb von 650 °C weiterhin größere Mengen an Sauerstoff abgibt. Damit kann CSMF5050 gegebenenfalls für Einsatzfälle bei höheren Temperaturen (ab 500 °C) geeignet sein.

Zusammenfassend hat sich in den bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass das BSCF8020 am ehesten die Voraussetzungen für den zyklischen Einsatz zur Sauerstoffbereitstellung aus der Umgebungsluft erfüllt. Die Zusammensetzung ist in der Lage, hohe Mengen an Sauerstoff bei möglichst niedrigem Materialeinsatz und möglichst niedriger O<sub>2</sub>-Ausbautemperatur bereitzustellen. Das BSCF8020 benötigt deutlich weniger Energie als Keramiken des LSCF-Systems, um Sauerstoffvakanzten auszubilden [326]. Gleichzeitig ist weniger Energie zur Bewegung der Sauerstoffionen nötig, was für die regenerative Sauerstofferzeugung bei niedrigen Temperaturen von Interesse ist. Selbst im Vergleich zu SCF-Keramik (kein Ba auf A-Kationenplatz) begünstigt Ba die O<sub>2</sub>-Abgabe, während z. B. La diese mit zunehmender Menge eher behindert.

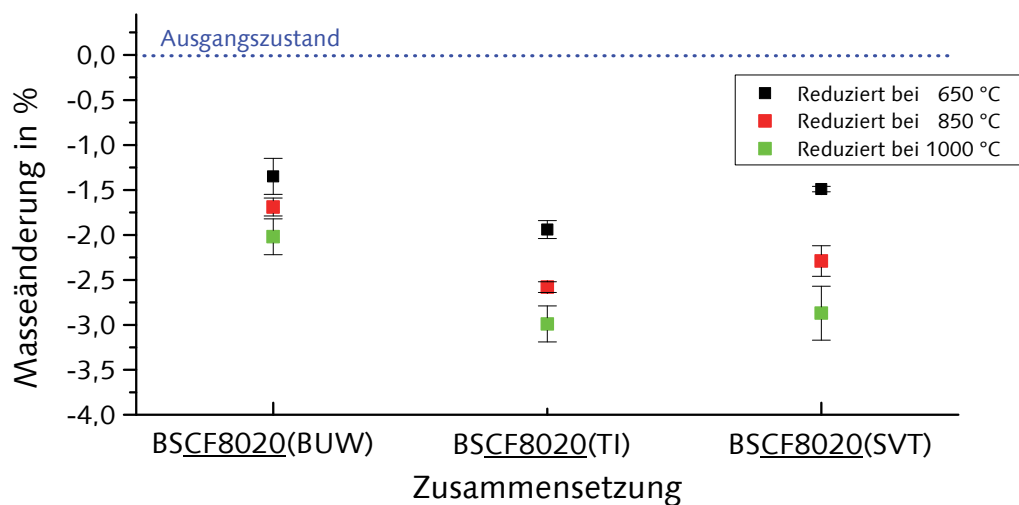
## **7.6 Vergleichende Untersuchungen der ausgewählten Keramik BSCF8020 anhand von drei Herstellervarianten**

### **7.6.1 Masseverlust beim Sauerstoffausbau**

Aus den Untersuchungen zu den Materialsystemen konnte gezeigt werden, dass BSCF8020 nur relativ wenig Temperaturanhebung benötigt, damit es Sauerstoff an die Umgebung abgibt. Bereits ab  $185 \pm 10$  °C beginnt die Sauerstoffbereitstellung. Bisher wurde der Beginn des Masseverlustes für BSCF8020 noch zwischen 200 und 300 °C eingegrenzt [268]. Die regenerative Sauerstoffbereitstellung kann demnach bereits in diesem Temperaturbereich gestartet werden. Vergleichend sei die Membran basierte Sauerstoffabtrennung aus der Umgebungsluft angeführt, welche das BSCF8020 auf Grund seiner hohen Sauerstoffflüsse nutzt. Diese Technologie peilt gezwungenermaßen Temperaturen um 850 °C zum Betrieb der Membranen an, da erst auf diesem Temperaturniveau ausreichend hohe Sauerstoffflüsse erreicht werden [81; 89; 101; 290]. Die thermischen und chemischen Probleme die dabei entstehen, wie Carbonatisierung, Deformation oder Kriechen, werden in Kauf genommen oder als ingenieurtechnische Aufgabe angesehen [81; 102–104]. Durch die niedrige Temperatur zur Sauerstoffabgabe, den gleichmäßigen Verlauf des Sauerstoffausbaus und die Phasenstabilität kristallisierte sich BSCF8020 als geeignetes Material für die Nutzung im Anwendungsfall heraus. Der Einfluss der Herstellung rückte dabei zunehmend ins Blickfeld, da bereits in den Messungen dieser Arbeit deutliche Einflüsse der Herstellungsbedingungen aufgezeigt werden konnten. Dazu wurden Untersuchungen an BSCF8020 von drei verschiedenen Produzenten durchgeführt. Die drei Produzenten waren Sommer-Verfahrenstechnik GmbH (SVT), Treibacher Industrie AG (TI) und das BSCF8020, welches in dieser Arbeit an der

Bauhaus-Universität Weimar (BUW) selbst präpariert wurde. Die Herstellung dieser drei Varianten erfolgte stets über Feinmahlung, weitergehende Herstellerinformationen sind in Kapitel 5.3 bereits erfasst worden. Hinsichtlich des temperaturabhängigen Masseverlustes in reduzierender Atmosphäre ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) analog zu den bisherigen  $O_2$ -Ausbaubedingungen konnten Unterschiede ermittelt werden, die in Abbildung 47 zusammengefasst sind.

Bei 650 °C Reduktionstemperatur liegen alle drei BSCF8020-Varianten auf etwa dem gleichen Niveau der Masseverringering. Die TI-Variante gibt bis 650 °C noch etwas mehr Sauerstoff ab. Bis 850 °C verringert sich die Masse des BSCF8020 von SVT und von TI in gleicher Weise. Das von BUW liegt in der Masseverringering bereits deutlich zurück.



**Abbildung 47:** Masseänderung von drei Hersteller-Varianten des BSCF8020 (< 36 µm, BUW, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion in der HT-Versuchsanlage

Bis 1000 °C zeigte das BSCF8020 von SVT die höchste Masseverringering. Der Masseverlust der beiden anderen BSCF-Varianten ist abgestuft von TI zu BUW merklich geringer. Aus dem Gesamtbild wird deutlich, dass bei allen BSCF8020-Hersteller-Varianten durch Temperaturerhöhung oberhalb 650 °C die Masseverringering zwar deutlich steigerungsfähig ist, aber ein verhältnismäßig großer Anteil bereits bis 650 °C abgegeben wurde. Das BSCF8020(SVT) zeigte bei diesen Untersuchungen die höchste Möglichkeit zur Masseverringering, was dafür spricht, dass es hinsichtlich der  $O_2$ -Ausbaudynamik auch die größten Sauerstoffmengen realisieren kann.

#### 7.6.2 Mittlere B-Kationen-Oxidationszahlen und Sauerstoffstöchiometrien

Die drei Hersteller-Varianten von BSCF8020 haben sowohl im Ausgangszustand, als auch bei jeder der untersuchten  $O_2$ -Ausbautemperaturen vergleichbare mittlere Oxidationszahlen der B-Kationen (charakteristisch für BSCF8020 um 3,0; siehe Tabelle 16). Wie Abbildung 48 belegt, hat die Variante von TI im Vergleich die höchsten Oxidationszahlen und das BSCF8020 von SVT die niedrigsten.

Die mittlere Oxidationszahl der B-Kationen, durch  $O_2$ -Abgabe bei 650 °C in Ar ( $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  bar), liegt bei allen drei Varianten auf etwa gleichem Niveau. Das BSCF8020(TI) hat die vergleichsweise stärkste Verringerung. Wird von der jeweiligen Herstellervariante bei höheren Temperaturen  $O_2$  abgegeben, belegen die Messungen der

Cerimetrie eine verhältnismäßig vergleichbare, weitere Verringerung der mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen bei den Varianten BUW und SVT und wieder die stärkste Änderung bei der von TI.

Nach den Bestimmungen durch Gravimetrie verringert sich die mittlere B-Kationen-Oxidationszahl nach den Messungen bei der SVT Variante am deutlichsten, während bei den Varianten von TI und BUW merklich weniger Abnahme festgestellt wurde.

Es wird deutlich, dass die O-Stöchiometrie des  $\text{BSCF8020(SVT)}$  infolge der  $\text{O}_2$ -Abgabe bei 850 °C bereits Werte nahe dem theoretischen Minimum erreicht<sup>26</sup>.

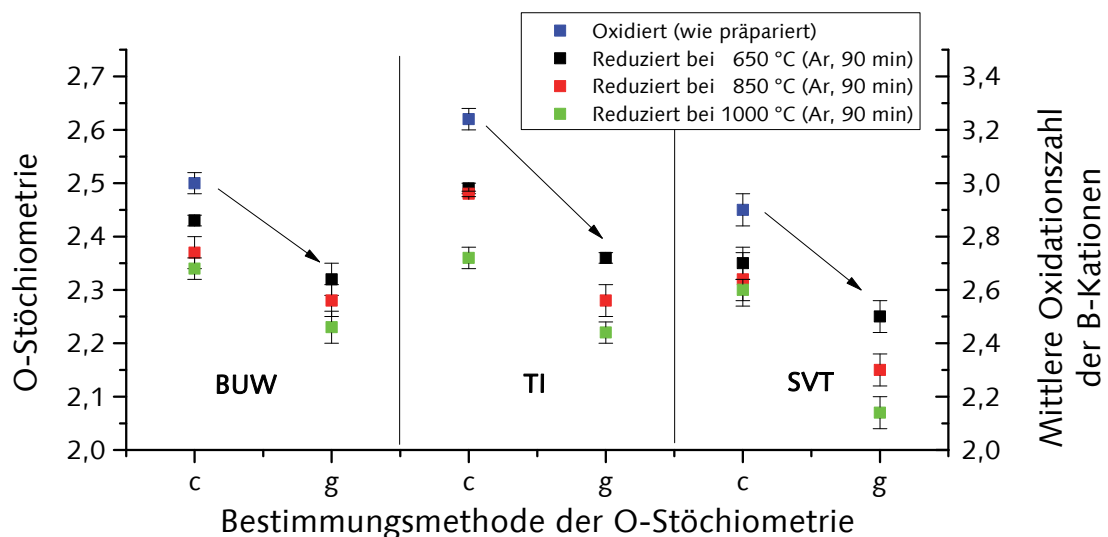
Dies bedeutet, dass im Umkehrschluss mit dieser Material-Variante bereits ein äußerst starker Reduktionszustand vorliegt. Infolge der  $\text{O}_2$ -Abgabe der keramischen Zusammensetzung bis 1000 °C wurde eine O-Stöchiometrie von 2,07 ermittelt.

Der Vergleich lässt den Rückschluss zu, dass durch die gravimetrische Bestimmung u. U. zu tiefe Werte ermittelt werden. Dies könnte z. B. auf Decarbonatisierung oder zwischenzeitliche Oberflächenfeuchte oder Masseverringering von Fremdphasen < 1 Ma.-% (nicht XRD sichtbar) zurückzuführen sein.

Nach den Untersuchungen von Müller [327] ist jedoch eine  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_2$ -Phase möglich. Diese liegt unter dem angenommenen Minimum von  $\text{O}_{2,1}$ . Um Werte unter 2,1 zu erreichen müssten die Fe-Ionen anteilig auf (+II) reduziert sein.

Es muss zusätzlich in Betracht gezogen werden, dass die cerimetrisch bestimmte mittlere Oxidationszahl der B-Kationen von  $\text{BSCF8020(SVT)}$  im Ausgangszustand (oxidiert, wie präpariert) zwar realistisch ist (niedriger  $p_{\text{O}_2}$  im Ofenraum bei der Herstellung infolge Direktbefeuerung), aber auch bereits der festgestellten systematischen Abweichung unterliegen könnte (deutlich unter 3,0, siehe auch Tabelle 16).

Aus den B-Kationen-Oxidationszahlen wurden ergänzend die O-Stöchiometrien der  $\text{BSCF8020}$ -Varianten berechnet (siehe Abbildung 48). In Anhang A (Tabelle 26) sind die berechneten Werte mit den Masseänderungen zusammengefasst.



**Abbildung 48:** Sauerstoffstöchiometrie und mittlere Oxidationszahl der B-Kationen von drei Hersteller-Varianten des  $\text{BSCF8020}$  im oxidierten (wie präparierten) und durch verschiedene Temperaturen (650, 850, 1000 °C) reduzierten Zustand

<sup>26</sup>Unter der Annahme der Reduktion aller Fe bis auf +III und Co bis auf +II ist  $\text{BSCF8020}$  in der Lage seine O-Stöchiometrie bis auf 2,1 zu verringern.

Der von Kriegel [292] angegebene niedrigste Wert lag bei 2,27 für BSCF8020, dabei kam jedoch nur für die Bestimmung der Referenzprobe ebenfalls eine cerimetrische Redoxtitration zum Einsatz. In Abbildung 49 sind die gemessenen Werte für die BSCF8020 aller drei Hersteller im Vergleich zu einem Auszug an Literaturwerten von Tabelle 25 (Anhang A) aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass die cerimetrisch und gravimetrisch bestimmten Werte dieser Arbeit, weitgehend durch die Literaturdaten gestützt werden.

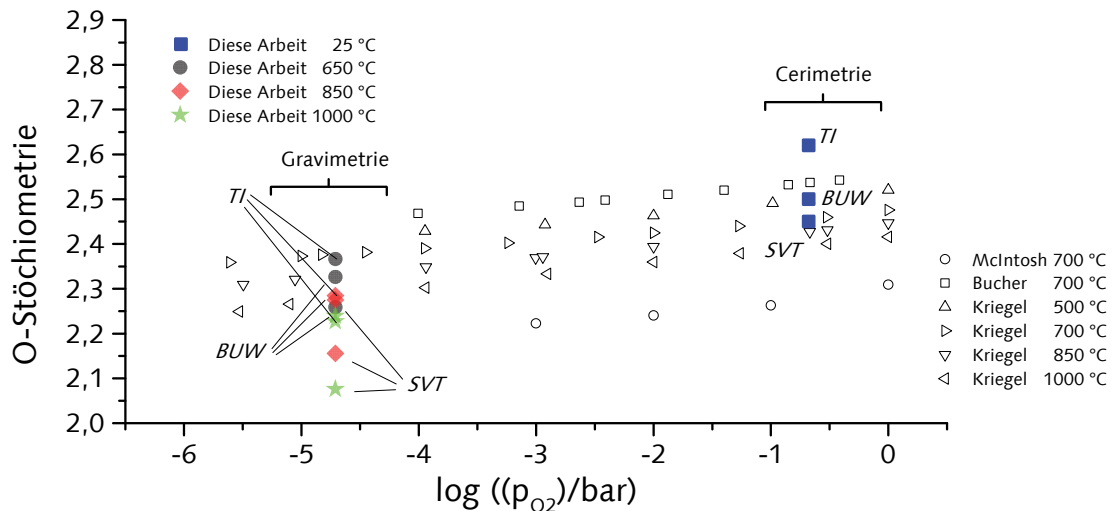


Abbildung 49: O-Stöchiometrie von BSCF8020 in Abhängigkeit von T und  $p_{O_2}$  nach [292] mit Erweiterungen um Werte dieser Arbeit

### 7.6.3 Bestimmung der Dynamik des mehrzyklischen Sauerstoffausbaus und -einbaus

Die drei Hersteller-Varianten zeigten bisher bereits bei einmaligem  $O_2$ -Ausbau Unterschiede in der Masse- sowie der O-Stöchiometrieänderung. Das Material soll im Anwendungsfall multizyklisch Sauerstoff ein- und ausbauen können. Aus diesem Grund ist sowohl die  $O_2$ -Ausbaudynamik als auch die  $O_2$ -Einbaudynamik der drei Hersteller-Varianten untersucht worden. Dazu musste jede der ausgewählten Keramik-Varianten mehrzyklisch reduziert und oxidiert werden. Jeder  $O_2$ -Abgabevorgang ist analog Kapitel 7.3.2 in der HT-Versuchsanlage mit Ar durchgeführt worden. Anschließend wurde die reduzierte Probe in der gleichen Anlage nach dem gleichen Temperaturregime mit trockener Luft oxidiert. Nach jedem  $O_2$ -Ausbau und jedem  $O_2$ -Einbau wurde zusätzlich die Masse der Probe bestimmt. Je ein  $O_2$ -Ausbau und ein  $O_2$ -Einbau entsprechen zusammen einem Zyklus. Diese Zyklen sind an jeweils einer einzelnen Probe einer jeden Hersteller-Variante mehrfach (mehrzyklisch) durchgeführt worden.

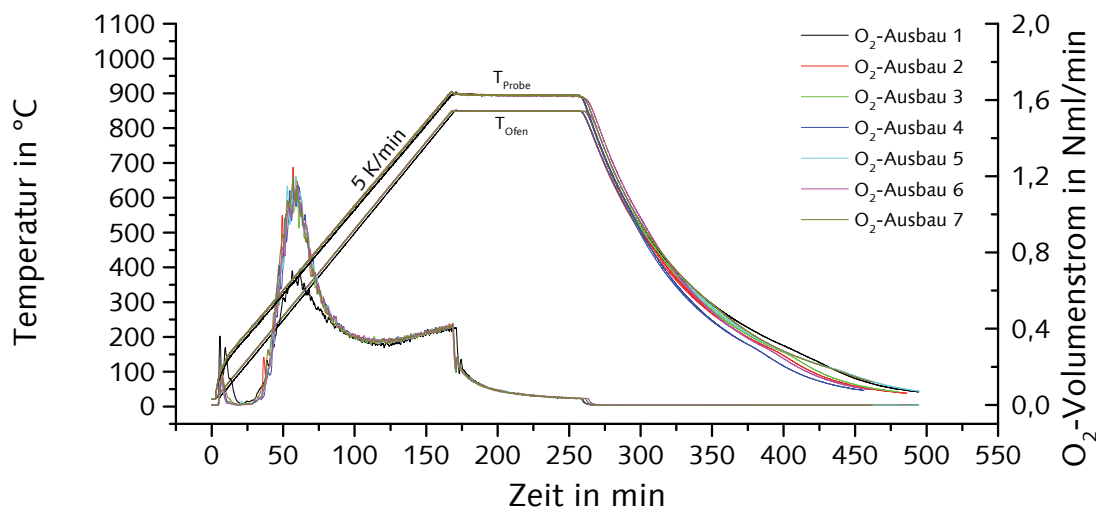
#### BSCF8020(BUW)

Die Abbildung 50 zeigt zusammengefasst alle  $O_2$ -Ausbau-Teilzyklen von einer Probe des BSCF8020(BUW). In Abbildung 51 sind dazu passend die jeweiligen  $O_2$ -Einbau-Teilzyklen der gleichen Probe aufgetragen. Die beiden Abbildungen 50 und 51 sind unmittelbar miteinander verknüpft, da z. B.  $O_2$ -Einbau 1 direkt auf  $O_2$ -Ausbau 1 folgte usw.

Der grundsätzliche Verlauf des ersten  $O_2$ -Ausbaus ist bereits in Kapitel 7.3.2 ausgeführt. Im Vergleich dazu verstärkt sich das zweite Maximum ab dem zweiten Zyklus deutlich. Bei allen anschließenden  $O_2$ -Abgaben kann keine weitere Veränderung mehr



registriert werden. Der danach folgende Anstieg überschreitet sein Maximum bis zur höchsten Versuchstemperatur nicht und zeigt sich in allen Zyklen gleich.



**Abbildung 50:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Ausbau- und -einkbaukurven von ein und derselben BSCF8020(BUW)-Probe (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltetemperatur (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Wird die reduzierte Probe in Luft oxidiert, können O<sub>2</sub>-Volumenstromverläufe gemessen werden, wie in Abbildung 51 zu sehen sind.

Die ange deutete Nulllinie (dick schwarz gestrichelt) zeigt den Bereich, in dem von der Keramik weder Sauerstoff aus- noch eingebaut wird. Bei Auslenkungen der O<sub>2</sub>-Volumenstromkurve oberhalb dieser Linie wird von der Keramik Sauerstoff abgegeben und unterhalb aufgenommen. Über Teile des Temperaturverlaufs lassen sich Maxima wiederfinden, welche invers zu Abbildung 50 verlaufen.

Mit Beginn der Aufheizung nimmt das Material aus der Umgebung angebotenen Sauerstoff, erst mit oberflächlicher Adsorption und anschließend mit Diffusion in das Volumen des Materials auf (bis 360 °C). Ab 360 °C baut das BSCF8020(BUW) Sauerstoff aus.

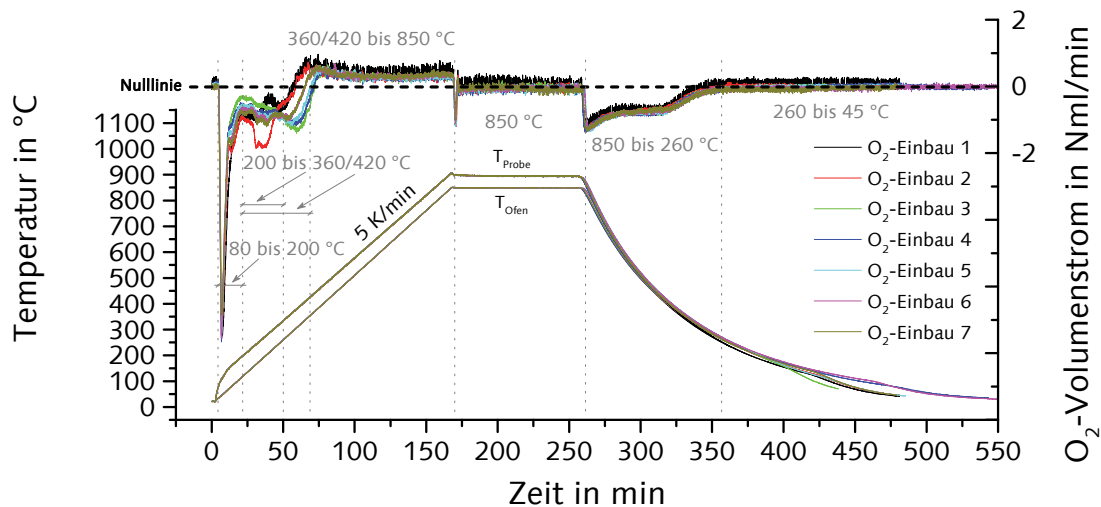
Dabei zeigt sich ein Gleichlauf zu der O<sub>2</sub>-Volumenstromkurve von Abbildung 50 mit verringerter Intensität. Mit zunehmender Zykluszahl steigt die Temperatur (auf 420 °C), ab der Sauerstoff in die Umgebungsluft abgegeben wird. Im isothermen Bereich (850 °C) wird Sauerstoff weder aus- noch eingebaut (bzw. unter Gleichgewichtsbetrachtungen pro Zeiteinheit gleich viel ein- und ausgebaut).

Mit der Abschaltung der Heizung und damit der Einleitung der Abkühlung startet die Keramik intensiv Sauerstoff einzubauen. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Intensivität grundsätzlich ab. Der Verlauf dieser Abnahme ist jedoch nicht so monoton, wie es ein rein auf Verringerung der Diffusionskoeffizienten, infolge von Temperaturabsenkung, beruhender Verlauf zeigen sollte. Der intensiv startende O<sub>2</sub>-Einbau verbleibt zwischenzeitlich auf einem Plateau, bevor er gegen null abfällt.

Dies kann auf ein komplexes Zusammenspiel zwischen Oberflächenadsorption von molekularem Sauerstoff, Transportkinetik der Oxidationen mit sich auf- und abbauenden Gradienten in den Perowskitpartikeln und elektronischen Be- und Entladungen des Sauerstoffs an der Partikeloberfläche (Grenzflächenreaktion) zurückgeführt werden. Alle diese Parameter sind unmittelbar von der Temperatur abhängig. Bei Temperaturen



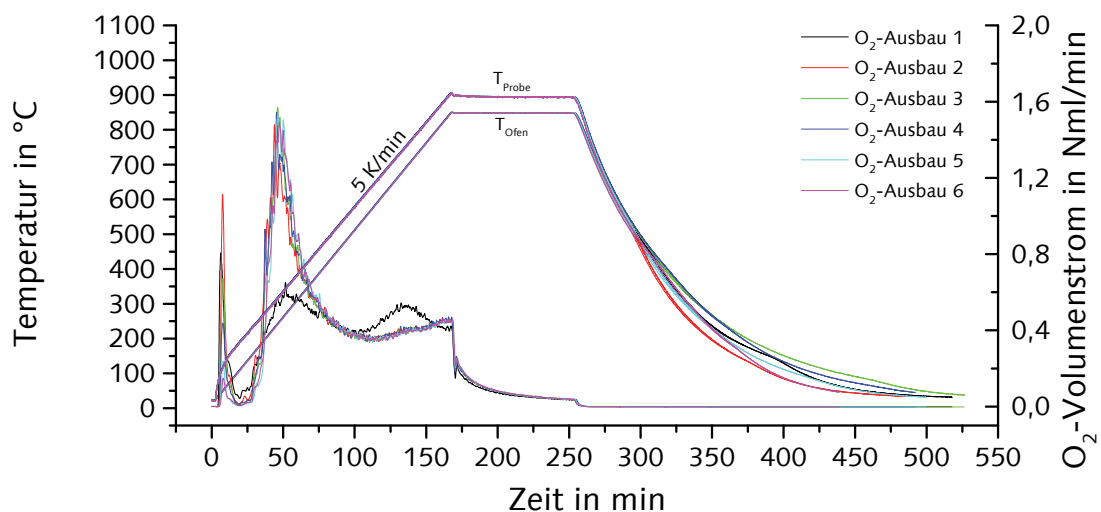
unter  $260 \pm 10$  °C konnte mit dieser Methode keine signifikante Sauerstoffabgabe oder -aufnahme detektiert werden.



**Abbildung 51:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Einbaudynamik von ein und derselben BSCF8020(BUW)-Probe (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in trockener Luft durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion, oberhalb der Nulllinie sind Bereiche des O<sub>2</sub>-Ausbaus und unterhalb des O<sub>2</sub>-Einbaus

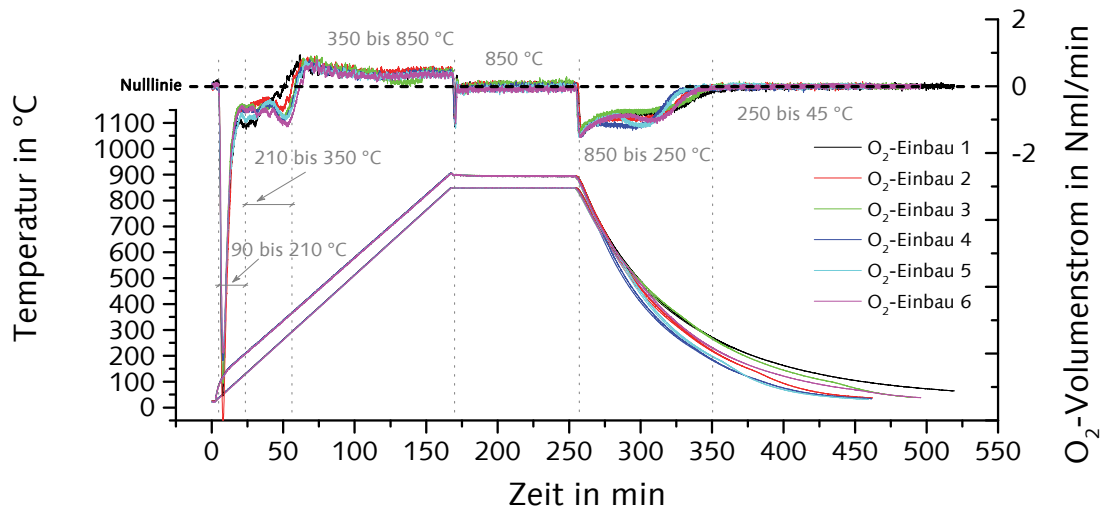
#### BSCF8020(TI)

Wird BSCF8020(TI) in Ar (bei 850 °C) reduziert, wie in Abbildung 52 gezeigt, können im ersten Zyklus drei Maxima gemessen werden. Das erste Maximum entspricht ebenfalls der oberflächlichen Desorption des Sauerstoffs. Das zweite und dritte Maximum ist bei der ersten O<sub>2</sub>-Abgabe noch vergleichbar intensiv ausgeprägt. Bereits ab der zweiten O<sub>2</sub>-Entladung zeigt sich das zweite Maximum merklich stärker und das dritte verringert sich hin zu einem stetig ansteigenden Verlauf nahezu identisch mit BSCF8020(BUW). Eine Verschiebung des zweiten Maximums zu niedrigeren Temperaturen konnte bei dieser Hersteller-Variante nicht festgestellt werden.



**Abbildung 52:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von ein und derselben BSCF8020(TI)-Probe (je 10 g < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

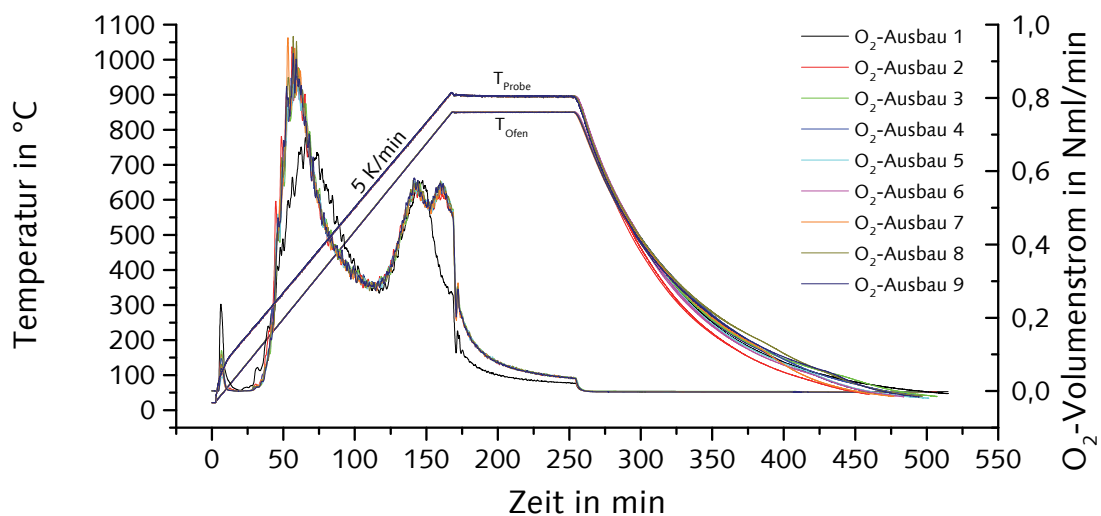
Die dazugehörigen O<sub>2</sub>-Einbauversuche sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Verläufe des O<sub>2</sub>-Volumenstromes sind grundsätzlich sowohl bei der Aufheizung, der Haltezeit und der Abkühlung vergleichbar mit denen des BSCF8020(BUW). Die Temperaturen der jeweiligen Bereiche des O<sub>2</sub>-Einbaus bzw. -Ausbaus weichen zum BSCF8020(BUW) nur um wenige Kelvin ab.



**Abbildung 53:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Einbaudynamik von ein und derselben BSCF8020(TI)-Probe (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in trockener Luft durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion, oberhalb der Nulllinie sind Bereiche des O<sub>2</sub>-Ausbaus und unterhalb des O<sub>2</sub>-Einbaus

#### BSCF8020(SVT)

Die Verläufe des O<sub>2</sub>-Volumenstroms beim mehrzyklischen O<sub>2</sub>-Ausbau von einer BSCF8020(SVT)-Probe sind in Abbildung 54 übereinander gelegt. Es wurden beim ersten O<sub>2</sub>-Ausbau drei Maxima detektiert. Das erste Maximum ist, wie bei allen anderen Keramiken, der Sauerstoffabgabe nahe der Oberfläche der Keramik zuzuordnen.



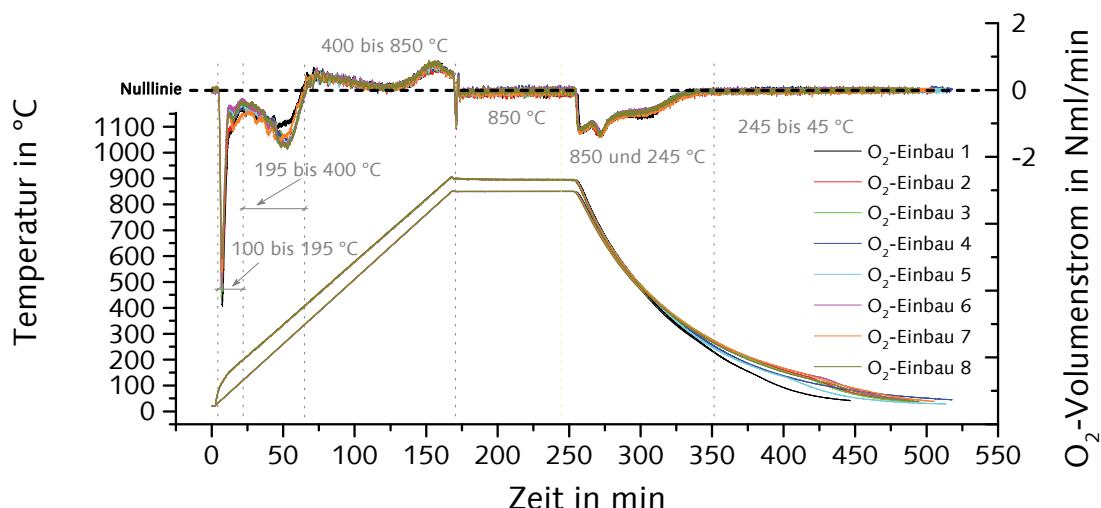
**Abbildung 54:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von ein und derselben BSCF8020(SVT)-Probe (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Der Vergleich der O<sub>2</sub>-Abgabe aus dem Volumen des keramischen Materials zeigt den O<sub>2</sub>-Ausbau bei verschiedenen Temperaturen an. Das zweite Maximum steigt in seiner Intensität des O<sub>2</sub>-Volumenstroms und verringert gleichzeitig sein Temperaturniveau um  $45 \pm 5$  K vom ersten auf den zweiten Zyklus. Das dritte Maximum verbleibt über alle O<sub>2</sub>-Abgaben bei ca.  $775 \pm 5$  °C. Bei  $870 \pm 5$  °C bildet sich ab dem zweiten O<sub>2</sub>-Ausbau ein viertes Maximum mit einer vergleichbaren Intensität zum Dritten aus.

Wird die jeweilige reduzierte Probe in Luft oxidiert, können O<sub>2</sub>-Volumenstromverläufe gemessen werden, wie in Abbildung 55 zu sehen sind. Nach diesen Messungen baut das BSCF8020(SVT) im Bereich von Raumtemperatur bis  $400 \pm 10$  °C erst Sauerstoff oberflächlich und mit steigender Temperatur in die Tiefe des Materials ein. Dies bedeutet, dass BSCF8020(SVT) einen deutlich größeren Temperaturbereich zur Sauerstoffaufnahme hat als die beiden anderen Hersteller-Varianten. Oberhalb von 400 °C gibt auch das BSCF8020(SVT) O<sub>2</sub> ab. Der Verlauf der O<sub>2</sub>-Einbaudynamik entspricht in diesem Temperaturbereich (400 bis 850 °C) bei dieser Variante ebenfalls der O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik mit verringerter Intensität (siehe Abbildung 54). Das bedeutet, in beiden Verläufen sind mindestens zwei wiederkehrende Maxima zu finden. Das sich in der O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik ausbildende vierte Maximum kann aufgrund seiner gleichstarken Intensität zum Dritten und der allgemein niedrigeren Intensität der Verläufe der O<sub>2</sub>-Einbaudynamik nicht so scharf wiedergegeben werden.

Im isothermen Bereich (850 °C) der O<sub>2</sub>-Einbaudynamik ist kein Unterschied zu den beiden anderen Varianten wahrzunehmen.

Während der Abkühlphase hat das BSCF8020(SVT) ebenfalls einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf des O<sub>2</sub>-Volumenstroms wie die beiden anderen BSCF8020. Im Temperaturbereich zwischen 850 und 650 °C weist dieser jedoch noch einen weiteren Peak auf, welcher anzeigt, dass der zusätzlich ausgebaute Sauerstoff (drittes bzw. viertes Maximum) wieder eingebaut wird. Bei Temperaturen unter  $245 \pm 10$  °C konnte mit dieser Methode keine signifikante Sauerstoffabgabe oder -aufnahme mehr detektiert werden.



**Abbildung 55:** Mehrzyklische O<sub>2</sub>-Einbaudynamik von ein und derselben BSCF8020(SVT)-Probe (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in trockener Luft durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltezeit (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion, oberhalb der Nulllinie sind Bereiche des O<sub>2</sub>-Ausbaus und unterhalb des O<sub>2</sub>-Einbaus

Aus den Untersuchungen zu den einzelnen Hersteller-Varianten des BSCF8020 wird deutlich, dass sich die Materialien in Bezug auf ihren reversiblen O<sub>2</sub>-Einbau und -Ausbau verhältnismäßig ähnlich sind. Hinsichtlich der Temperaturen, bei denen der Sauerstoffausbau maximal wird, liegt sowohl das erste als auch das zweite Maximum bei allen drei Zusammensetzungen nach wenigen Zyklen auf gleichem Niveau. Die Sauerstoffabgabe des ersten Maximums ist vergleichsweise klein in Relation zu dem Sauerstoff, der über den gesamten Zeitraum der Temperaturerhöhung abgegeben werden kann. Das zweite Maximum hingegen erzeugt bei allen Zusammensetzungen die größte Menge an Sauerstoff und ist bei allen drei Keramiken verhältnismäßig gleich stark ausgeprägt. Nach einer geringen Anzahl von O<sub>2</sub>-Ausbauzyklen und -Einbauzyklen erzeugen die beiden Varianten von TI und BUW oberhalb des zweiten Maximums nur noch wenig Sauerstoff, während die Variante von SVT erneut in der Lage ist diesen abzugeben. Eine eindeutige Zuordnung, dass der Sauerstoffausbau bei unterschiedlichen Temperaturen darin begründet ist, dass der jeweilige Sauerstoff verstärkt entweder mit A- oder B-Kationen koordiniert ist wie Seiyama [216] und He [285] angaben, konnte mit den Messungen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Alle drei Zusammensetzungen zeigen beim ersten O<sub>2</sub>-Ausbau eine merklich größere Masseabnahme im Vergleich zu späteren Zyklen (siehe Tabelle 17, Kennwerte in Klammer), was hauptsächlich auf die, bei der O<sub>2</sub>-Einbaudynamik gezeigte O<sub>2</sub>-Abgabe oberhalb von ca. 400 °C zurückzuführen ist. Weitere Masseverringerng des ersten O<sub>2</sub>-Ausbau könnten auf die Abgabe von Oberflächenfeuchte oder Zersetzung von anderen Phasen (Carbonat o.ä.) zurückgeführt werden. Die aufgenommene Masse an Sauerstoff ist in jedem Zyklus bei allen drei Varianten gleich. Ab dem zweiten oder dritten Zyklus entspricht die Masseverringerng bei der O<sub>2</sub>-Abgabe in Ar immer der Masseerhöhung bei der O<sub>2</sub>-Aufnahme in Luft.

**Tabelle 17: Temperaturen der O<sub>2</sub>-Ausbaumaxima und mittlere Kennwerte zur Masseänderung und O<sub>2</sub>-Ausbau- und O<sub>2</sub>-Einbaumengen von drei Hersteller-Varianten des BSCF8020 bis 850 °C**

<u>BSCF8020</u>		Nummer des Maximum des O <sub>2</sub> -Ausbau											
Hersteller-Variante	Temperatur (± 5 K)	1			2			3			4		
		BUW	TI	SVT	BUW	TI	SVT	BUW	TI	SVT	BUW	TI	SVT
		110 °C	105 °C	110 °C	360 °C	340 °C	415 °C	-	740 °C	790 °C	-	-	870 °C
							/370 °C/						

		Mittlere Kennwerte des O <sub>2</sub> -Ausbau und O <sub>2</sub> -Einbau					
Hersteller-Variante		BUW		TI		SVT	
		$\Delta m/m_0$		$\Delta m/m_0$		$\Delta m/m_0$	
		±1,38 % (-1,70 %)		±1,48 % (-2,60 %)		±1,33 % (-2,29 %)	
	V <sub>O2</sub>	7,1 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>		8,2 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>		6,7 Nml O <sub>2</sub> /g <sub>Perowskit</sub>	

Die beiden unabhängigen Methoden zur Bestimmung des reversibel austauschbaren O<sub>2</sub> stimmen weitgehend überein (Korrelation von  $\Delta m/m_0$  und V<sub>O2</sub>). Die ermittelten Masseänderungen und Sauerstoffvolumina aller drei Hersteller-Varianten sind verhältnismäßig gleich. Das BSCF8020(SVT) ist als praxisrelevante Großcharge präpariert worden, dadurch weist es Anteile von Fremdphasen auf. In Bezug auf die Leistungsfähigkeit zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung konnte mit diesen Untersuchungen gezeigt werden, dass diese Variante nahezu gleichwertig ist. Aus diesen Gründen bietet sich das BSCF8020(SVT) als präferiertes Material für weitere Untersuchungen, mit Blick auf den Anwendungsfall, an.

## 7.7 Ergänzende Eigenschaften der ausgewählten Keramikvariante BSCF8020(SVT) und deren Partikelschüttung für den Einsatz in einem Festbett-Reaktor

### 7.7.1 Chemische Analyse der Kationenstöchiometrie

Da auf Grund der röntgenographischen Ergebnisse Fehlphasen in kleinen Anteilen ermittelt werden konnten und die O<sub>2</sub>-Austauschdynamik im Vergleich zu den beiden anderen Hersteller-Varianten Unterschiede zeigte, bestand Grund zur Annahme, dass das vorliegende Material von seiner Zielzusammensetzung Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> abweicht.

Mit Hilfe der in Kapitel 6.2 beschriebenen Anpassungen der ICP-OES-Methode konnte die Kationenstöchiometrie des BSCF8020(SVT), über die Messung der Konzentration der gelösten Elemente, berechnet werden.

Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Bestimmbarkeit von Ba, Sr und Co liegen auf gleichem Niveau. Für Fe liegt die Genauigkeit eine Zehnerpotenz höher.

**Tabelle 18: Kationenstöchiometrie und reale Zusammensetzung von BSCF8020(SVT) bestimmt mittels ICP-OES**

Element	Stöchiometriefaktor		Streuung			Messabweichung		
	Soll	Ist	Probe	Gerät	Gesamt	Probe	Gerät	Gesamt
Ba	0,5	0,494	±0,0169	±0,0025	±0,0194	2,92 %	0,51 %	3,43 %
Sr	0,5	0,501	±0,0124	±0,0021	±0,0145	2,97 %	0,41 %	3,38 %
Co	0,8	0,810	±0,0275	±0,0037	±0,0312	5,09 %	0,45 %	5,54 %
Fe	0,2	0,195	±0,0040	±0,0009	±0,0049	3,16 %	0,45 %	3,61 %
Reale Zusammensetzung:			Ba <sub>0,494±0,019</sub> Sr <sub>0,501±0,015</sub> Co <sub>0,81±0,03</sub> Fe <sub>0,195±0,005</sub> O <sub>3-δ</sub>					
			Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,19/0,20</sub> O <sub>3-δ</sub>					

Aus diesem Grund ist es ausschließlich für Fe möglich, die Kationenstöchiometrie bis auf die zweite Nachkommastelle anzugeben. Das bedeutet, dass für Ba ausschließlich 0,5 als Wert sicher angenommen werden kann. Für Sr und Co gilt äquivalent das Gleiche und damit ebenfalls ein Wert von 0,5 respektive 0,8. Das Fe kann durch seine bessere Bestimmbarkeit auf 0,19 bis 0,20 angegeben werden. Tendenziell zeigt die Methode einen minimal höheren Gehalt an Ba im Vergleich zu Sr. Der Gehalt an Co neigt noch etwas deutlicher zur Überhöhung und Fe könnte niedriger liegen. Aus den Untersuchungen kann damit die gewünschte Kationenstöchiometrie von Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> auf die Hersteller-Variante BSCF8020(SVT) bestätigt werden.

### 7.7.2 Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von der Temperatur

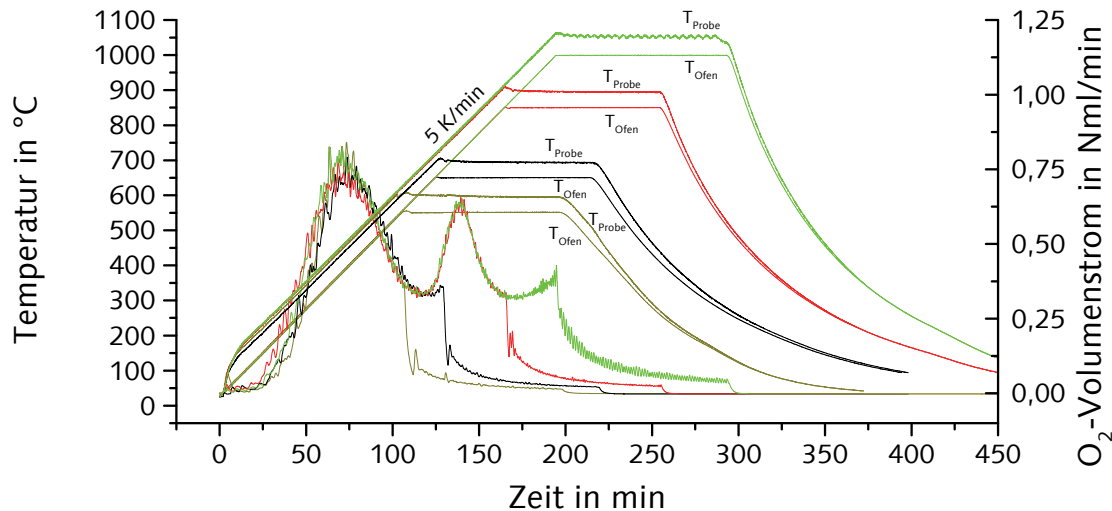
Es wurden einzelne Proben des BSCF8020(SVT) (oxidiert, wie präpariert) in der HT-Versuchsanlage in Ar reduziert, um den optimalen Bereich zur O<sub>2</sub>-Abgabe bestimmen zu können. Die ermittelten charakteristischen Werte sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tabelle 19: Masseverringern von BSCF8020(SVT) infolge Sauerstoffabgabe bei verschiedenen Temperaturen, in Ar (p<sub>O2</sub> = 2·10<sup>-5</sup> bar) im Vergleich zu den ausgebauten O<sub>2</sub>-Volumina (siehe Abbildung 56) sowie die jeweiligen relativen Erhöhungen über die einzelnen Temperaturniveaus (x = |Δm<sub>T</sub>/Δm<sub>1000 °C</sub>|; y ≙ V<sub>O2 T</sub>/V<sub>O2 1000 °C</sub>)**

O <sub>2</sub> -Ausbautemperatur T	Δm/m <sub>0</sub>	x	V <sub>O2</sub>	y	x/y
550 °C	-1,11 %	0,39	4,0	0,46	0,85
650 °C	-1,49 %	0,52	5,0	0,57	0,91
850 °C	-2,29 %	0,80	6,7	0,76	1,05
1000 °C	-2,87 %	1,00	8,8	1,00	1,00

Die Erweiterung der O<sub>2</sub>-Ausbautemperaturen mit der zusätzlichen Temperatur bei 550 °C dient dabei zur näheren Charakterisierung des größten O<sub>2</sub>-Ausbaumaximums.

Bereits bis 550 °C ist nahezu die Hälfte des gesamten ausbaubaren Sauerstoffs abgegeben worden. Bei der Erhöhung der O<sub>2</sub>-Ausbautemperatur um 100 K ist bereits deutlich mehr als die Hälfte des Sauerstoffs aus dem keramischen Material ausgetreten. Darüber steigt die O<sub>2</sub>-Abgabemenge des Materials infolge der Anhebung der Temperatur in beiden Messmethoden deutlich weniger. Die Versuche über die diese Werte gemessen wurden sind in Abbildung 56 zu sehen.



**Abbildung 56:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik BSCF8020(SVT) (je 10 g, < 36 µm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf verschiedenen Ziel- bzw. Haltetemperaturen (550, 650, 850, 1000 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Aufgrund seiner verschiedenen Maxima hat BSCF8020(SVT) ein O<sub>2</sub>-Abgabeverhalten, welches für eine gleichmäßige Ausregelung des O<sub>2</sub>-Volumenstromes vorteilhaft ist.

### 7.7.3 Spezifische Oberfläche und Schüttdichte von Partikelfractionen

Um das BSCF8020(SVT) zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung einsetzen zu können, ist die spezifische Oberfläche der Schüttung essentiell. Diese stellt die Grenzfläche dar, über die das Material Sauerstoff an die Umgebung abgibt und auch wieder aufnimmt.

Aus diesem Grund ist eine hohe spezifische Oberfläche ein erstrebenswertes Ziel. Demnach wären keramische Pulver die beste Wahl. Aus verfahrenstechnischem Blickwinkel kann jedoch ein feines Pulver durch die Trägergas-Strömung deutlich leichter aus einem Festbett-Reaktor ausgetragen werden. Dies führt über kurz oder lang zum Funktionsverlust des Bauteils.

Es wurden sieben eng abgestufte Partikelfractionen von dem BSCF8020(SVT) erzeugt. Aus Abbildung 57 wird deutlich, dass das Material bis zu einer Partikelgröße von 0,8 mm merklich an spezifischer Oberfläche abnimmt und danach nur noch eine geringe Abnahme feststellbar ist.

Die Schüttdichten ( $\rho_{Schütt}$ ) der Partikelfractionen nehmen hin zur größten Partikelfraction linear zu. Im Vergleich zur pyknometrisch bestimmten Reindichte (5,34 g/cm<sup>3</sup>) liegt in den Schüttungen noch ein Hohlraum von  $59,7 \pm 2,4$  Vol.-% vor.

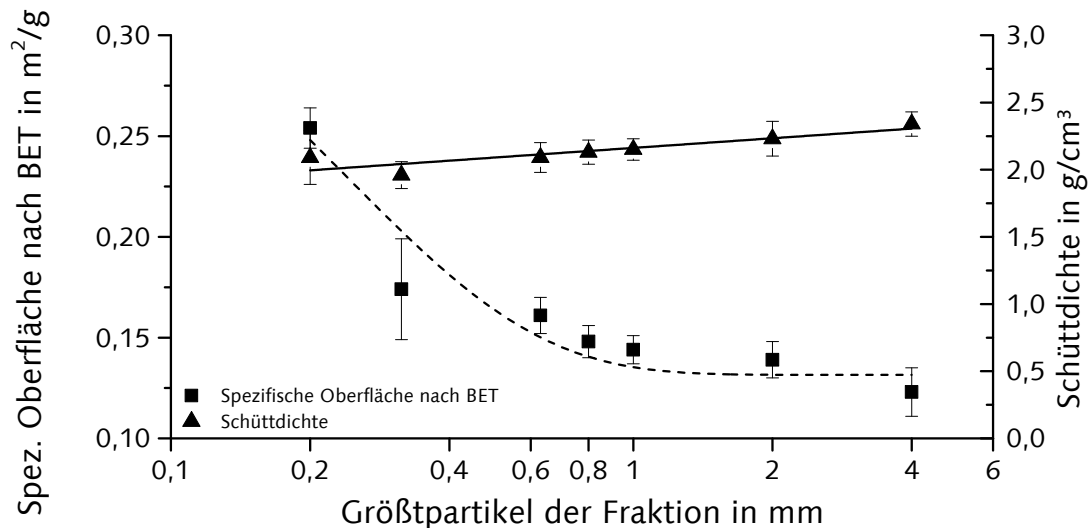


Abbildung 57: Spez. Oberfläche und Schüttdichte von BSCF8020(SVT) in verschiedenen Partikelfractionen

Beim Vergleich der resultierenden Größen in Tabelle 20 wird deutlich, dass sich durch die Verdopplung der spezifischen Oberfläche die Partikelanzahl um etwa den Faktor 1000 anheben lässt. Die dadurch erreichbare Erhöhung der Gesamtoberfläche ist jedoch verhältnismäßig niedrig.

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich schlussfolgern, dass eine Partikelfraktion im Bereich von 0,8 bis 1,0 mm ein Optimum, in Bezug auf die hier betrachteten Partikeleigenschaften, für den angestrebten Anwendungsfall ist.

Partikel unterhalb lassen sich möglicherweise zu leicht austragen. Größere Partikel verringern zwar ihre spezifische Oberfläche nicht nennenswert, es passen jedoch immer weniger Partikel in den Reaktorraum und die gesamte Oberfläche, die zur Sauerstoffgenerierung bereit steht, wird merklich kleiner.

Tabelle 20: Partikelgrößenabhängige Parameter des BSCF8020(SVT)

Partikelfraktion	Oberfläche einer Einzelkugel	Spez. Oberfläche nach BET	Gesamtoberfläche von 10 g Keramik	Anzahl der Partikel in 10 g Keramik
< 0,200 mm	$1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$	0,254 m²/g	2,54 m²	$20,21 \cdot 10^6$
0,2 bis 0,315 mm	$3,12 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$	0,174 m²/g	1,74 m²	$5,58 \cdot 10^6$
0,315 bis 0,63 mm	$1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$	0,161 m²/g	1,61 m²	$1,42 \cdot 10^6$
0,63 bis 0,8 mm	$2,01 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$	0,148 m²/g	1,48 m²	$0,74 \cdot 10^6$
0,8 bis 1,0 mm	$3,14 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$	0,144 m²/g	1,44 m²	$0,46 \cdot 10^6$
1,0 bis 2,0 mm	$1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2$	0,139 m²/g	1,39 m²	$0,11 \cdot 10^6$
2,0 bis 4,0 mm	$5,03 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2$	0,123 m²/g	1,23 m²	$0,02 \cdot 10^6$
Faktor der Variation der Materialeigenschaft von der kleinsten zur größten Partikelfraktion				
20	0,0025	2	2	830

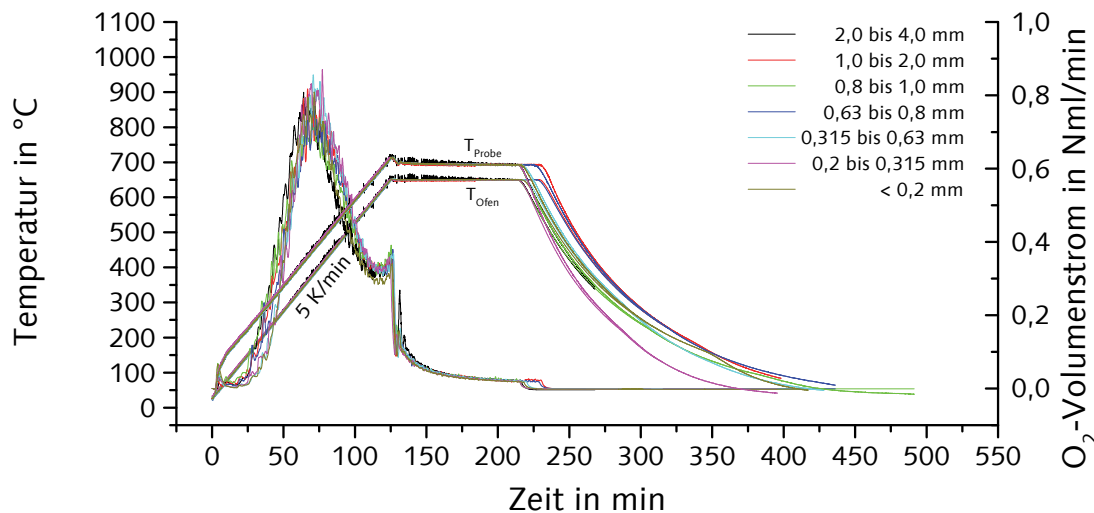
#### 7.7.4 O<sub>2</sub>-Ausbauverhalten in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Ziel dieser Messung war es, Informationen zu erhalten, ob und inwiefern die für den Einsatzfall in Frage kommenden Partikelgrößen des BSCF8020(SVT) Einfluss auf das O<sub>2</sub>-Ausbauverhalten haben. Als Erwartungshaltung stand den Untersuchungen voran, dass sich mit steigender Partikelgröße der Ausbau verzögert, da der Sauerstoff einen immer größer werdenden Weg aus dem Volumen des Materials zurücklegen muss und sich gleichzeitig die zur Verfügung stehende Oberfläche, über die der Sauerstoff abgegeben



werden kann, verringert. Für die Untersuchungen wurden die Ziel- bzw. Haltetemperaturen auf 650 und 850 °C festgelegt. Das temperaturabhängige O<sub>2</sub>-Abgabeverhalten hatte gezeigt, dass der Zuwachs an ausbaubarem Sauerstoff bis 1000 °C in Relation zum erhöhten Temperatúraufwand für den Anwendungsfall nicht effektiv ist (siehe Kapitel 7.7.2).

Die Abbildung 58 zeigt die Verläufe des dynamischen O<sub>2</sub>-Ausbaus aller sieben Fraktionen in Analogie zu Kapitel 7.7.2 mit 650 °C Ziel- bzw. Haltetemperatur. Da die Partikelfractionen, die für den Anwendungsfall in Frage kommen, relativ dicht beieinander liegen, sind auch die Sauerstoffausbauverlaufskurven sehr ähnlich.



**Abbildung 58:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von Partikelfractionen des BSCF8020(SVT) (je 10 g, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltetemperatur (650 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

Im Rahmen der Genauigkeit der Messmethoden kann bei beiden Methoden ein Trend ausgemacht werden. So zeigt die Messung der Gravimetrie mit kleiner werdender Partikelgröße einen Anstieg der Masseverringering. Die Integration des O<sub>2</sub>-Volumenstroms folgt diesem Trend äquivalent.

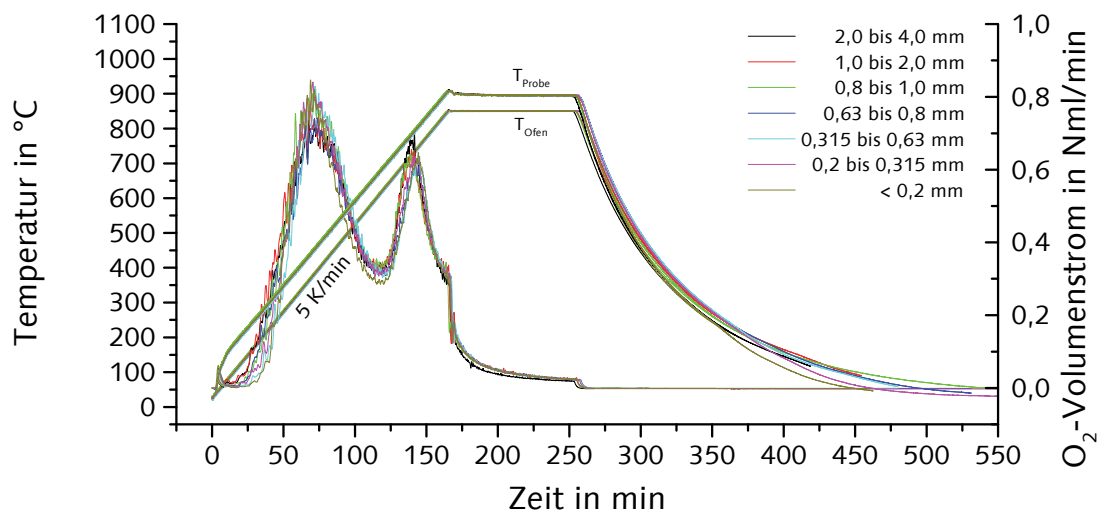
Die Kurve der Fraktion mit den größten Partikeln liegt beim Maximum des Sauerstoffausbaus am unteren Ende der Streuung aller sieben Kurven und die Kurve der kleinsten Partikelfraktion markiert das obere Ende. In Kapitel 7.6.3 konnte bereits mehrfach der Sauerstoffpeak der oberflächennahen O<sub>2</sub>-Abgabe bei ca. 110 °C belegt werden. In allen Kurven der Abbildung 58 ist dieser Peak wiederzufinden. Es zeigt sich deutlich, dass dieser mit sinkender Partikelgröße an Intensität zunimmt. Dies ist auf die, mit fallender Partikelgröße ansteigende Oberfläche zurückzuführen (siehe Kapitel 7.7.3).

In Abbildung 59 sind die Verläufe von analogen Versuchen wie in Abbildung 58, jedoch mit 850 °C als Ziel- bzw. Haltetemperatur, zusammengestellt worden. Alle sieben Fraktionen zeigen einen vergleichbaren O<sub>2</sub>-Ausbau. Der Trend zur erhöhten Sauerstoffabgabe mit sinkender Partikelgröße ist in der gleichen Größenordnung wie in Abbildung 58 vorhanden. Sowohl die volumetrische Bestimmung in Abbildung 59 sowie die dazugehörige Masseänderung zeigen diesen Trend an. Die Intensität des Peaks bei 110 °C wird auch bei diesen Messungen stärker mit sinkender Partikelfraktion.

Die zeitliche Veränderung des O<sub>2</sub>-Ausbaus ist nahezu gleich. Daraus lässt sich wiederum schlussfolgern, dass bei der jeweiligen gegebenen Versuchstemperatur die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten des Materials nicht die O<sub>2</sub>-Bereitstellung limitieren. Um eine solche



Limitierung erzeugen zu können, müsste die Partikelgröße deutlich größer (Durchmesser im cm-Bereich) gewählt werden. Dies ist für den Einsatzfall nicht von Interesse und wurde daher nicht weiter untersucht.

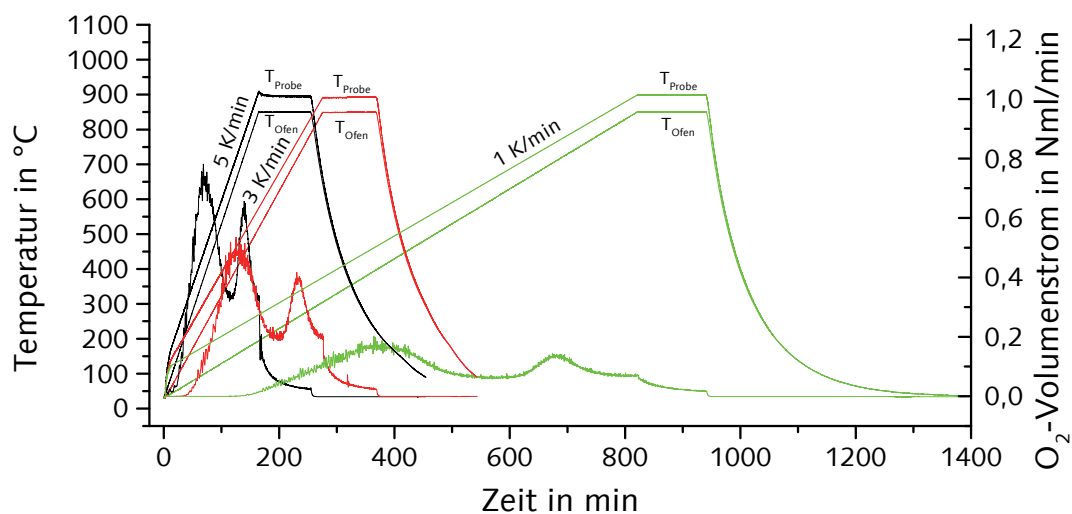


**Abbildung 59:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von Partikelfractionen des BSCF8020(SVT) (je 10 g, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch Aufheizung (5 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltetemperatur (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

#### 7.7.5 Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von der Aufheizgeschwindigkeit

Um weitere Informationen über das O<sub>2</sub>-Abgabeverhalten zu erhalten, wurden mit BSCF8020(SVT) der Partikelfraktion 0,8 bis 1,0 mm in der HT-Versuchsanlage O<sub>2</sub>-Ausbauversuche mit systematischer Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt. Dazu ist die bisher genutzte Aufheizrate von 5 K/min in zwei Stufen auf 3 und 1 K/min verringert worden. Die Messungen sind in Abbildung 60 dargestellt.

Es wird deutlich, dass das Material in allen Versuchen eine vergleichbare Sauerstoffausbaudynamik zeigt.



**Abbildung 60:** O<sub>2</sub>-Ausbaudynamik von BSCF8020(SVT) (je 10 g, 0,8 bis 1,0 mm, Feinmahlung), in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) durch verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten (5, 3, 1 K/min) auf die Ziel- bzw. Haltetemperatur (850 °C), gleicher Haltezeit (90 min) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

In Analogie zu einem differentiellen Signal einer konventionellen Thermogravimetrie wird die absolute Höhe der Peaks mit verringerter Aufheizgeschwindigkeit niedriger. Im Gegenzug dazu ziehen sich diese weiter in die Breite, da sich die Versuchszeit deutlich erhöht.

Im Gegensatz zur Thermogravimetrie, bei der sich die festlegbaren Temperaturen mit sinkender Aufheizgeschwindigkeit für thermische Effekte merklich zu kleineren Temperaturen verschieben, weist die in dieser Arbeit verwendete Bestimmung des Sauerstoffstromes nahezu keine Abhängigkeit gegenüber der Aufheizgeschwindigkeit auf.

Der Beginn des Ausbaus von signifikanten Mengen an Sauerstoff kann für alle drei Aufheizgeschwindigkeiten mit  $215 \pm 5 \text{ °C}$  angegeben werden. Das größere der beiden Maxima kann auf  $460 \pm 5 \text{ °C}$  festgelegt werden.

Das Minimum zwischen den beiden Maxima durchlaufen alle Versuche bei  $660 \pm 5 \text{ °C}$ . Für das kleine Maximum konnte in allen Messungen eine Temperatur von  $770 \pm 5 \text{ °C}$  ermittelt werden.

In Tabelle 21 sind die Masseverringernungen und ausgebauten  $\text{O}_2$ -Volumina der in Abbildung 60 dargestellten Versuche zusammengefasst. Dabei zeigen beide Methoden mit Übereinstimmung, dass durch die erhöhte Versuchsdauer, infolge der langsameren Aufheizgeschwindigkeiten, keine größeren Mengen an  $\text{O}_2$  von der Keramik ausgebaut werden.

**Tabelle 21: Masseverringernung von BSCF8020(SVT) infolge Sauerstoffabgabe bei der Aufheizung (bis  $850 \text{ °C}$ ) in Ar ( $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ ) mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeit (5, 3, 1 K/min) im Vergleich zur  $\text{O}_2$ -Ausbaumenge bestimmt über den Sauerstoffstrom (siehe Abbildung 60)**

Aufheizgeschwindigkeit	$\Delta m/m_0$	$V_{\text{O}_2}$
5 K/min (bis $850 \text{ °C}$ )	-2,29 %	6,7 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$
3 K/min (bis $850 \text{ °C}$ )	-2,30 %	6,6 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$
1 K/min (bis $850 \text{ °C}$ )	-2,37 %	6,3 Nml $\text{O}_2/\text{g}_{\text{Perowskit}}$

#### 7.7.6 Spezifische Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit spielt eine essentielle Rolle, ob ein Material den thermischen Wechselbelastungen einer technischen Anwendung standhalten kann. Im geplanten Anwendungsfall wird das BSCF8020(SVT) mit verhältnismäßig schnellen Temperaturwechseln beaufschlagt. Es sollen Aufheizgeschwindigkeiten von bis zu 300 K/min realisiert werden. Beim Abkühlen werden Abkühlraten von 40 K/min erreicht. Dies könnte u. U. dazu führen, dass die Keramik unter der thermischen Spannungsbelastung zu reißen beginnt und sich die gewünschte Partikelgröße mit jedem Zyklus verringert. Das Material könnte ab einer bestimmten Partikelfinheit aus dem Reaktor ausgetragen werden oder vorhandene Filter verstopfen, wodurch die gewünschte Bauteilfunktion zum Erliegen kommen kann.

Um ein Material schnellen Temperaturwechseln unterziehen zu können, ist jedoch nicht allein seine Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) sondern der Wärmeübergang innerhalb des betrachteten Systems verantwortlich. Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung ist stark abhängig von dem gasgefüllten Hohlraum zwischen den Partikeln, da sowohl Ar als auch Luft verhältnismäßig niedrige Wärmeleitfähigkeiten haben. Aus diesen Betrachtungen stellt sich einerseits die Frage der Schnelligkeit des Aufheizens im Volumen jedes Partikels und andererseits in der Schüttung als eine Mischung aus Porosität und Punkt-Kontakten.

Um Rückschlüsse auf die thermische Empfindlichkeit des BSCF8020(SVT) ziehen zu können, wurde dessen Temperaturleitfähigkeit mittels Light-Flash-Verfahren (siehe Kapitel 6.4) gemessen.

Die dazu notwendige Rohdichte der an Luft hergestellten und langsam abgekühlten Tabletten wurde mit  $5,26 \pm 0,16 \text{ g/cm}^3$  bestimmt. Die Streuung der gemessenen Dichte ist aufgrund der geometrischen Bestimmungsmethode (siehe Kapitel 6.4) verhältnismäßig groß aber ausreichend für diese Untersuchungen. Die Reindichte wurde pyknometrisch auf  $5,34 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  gemessen. Die Tabletten haben demnach eine Porosität von 1,5 Vol.-%. Die spezifische Wärmekapazität wurde durch die lineare Regression aus den Werten von Engels [328] (Anhang C, Abbildung 85) entnommen.

Die Abbildung 61 zeigt die ermittelte spezifische Wärmeleitfähigkeit von BSCF8020(SVT) im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300 °C im Vergleich zu Literaturwerten. Die in dieser Arbeit gemessenen Wärmeleitfähigkeiten liegen etwas unter denen von Engels [328]. Mit wachsender Temperatur steigt diese in der Messung von Engels monoton bis etwa 800 °C an, während die Werte dieser Arbeit bis 200 °C tendenziell fallen und erst oberhalb davon ansteigen. Diese Änderung kann auf den beginnenden  $\text{O}_2$ -Ausbau zurückgeführt werden. Für die Korrektur der Restporosität wurde auf die Erfahrungen mit dem Messsystem aus einer, an der Bauhaus-Universität Weimar angefertigten Diplomarbeit zurückgegriffen [329].

Nach dieser liegt die berechnete Wärmeleitfähigkeit von Proben mit maximal 2 Vol.-% Luft bei mindestens 85 bis 95 % von der realen Material-Wärmeleitfähigkeit.

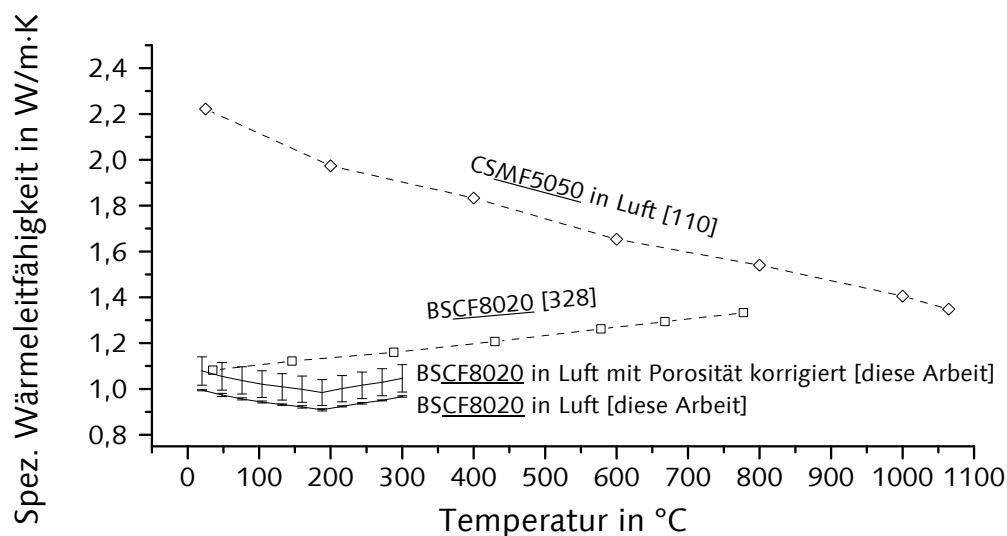


Abbildung 61: Spezifische Wärmeleitfähigkeit von BSCF8020(SVT) im Vergleich zu BSCF8020 [328] und CSMF5050 [110]

Die Vergleichswerte von CSMF5050 zeigen eine doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit mit einer stetigen Verringerung über den gesamten Temperaturbereich. Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit von einzelnen Partikeln des BSCF8020(SVT) in Relation zu anderen keramischen Materialien als verhältnismäßig niedrig einzustufen ist (siehe Abbildung 86). Wird jedoch die Wärmeleitfähigkeit von Partikelschüttungen betrachtet, zeigt sich, dass bereits kleine Anteile von Porositäten zu deutlichen Verringerungen führen.

Durch die in Kapitel 7.7.3 bestimmten Hohlräume von ca. 60 Vol.-% haben die einzelnen Partikel der Schüttung ausschließlich punktuellen Kontakt zueinander, was die

Wärmeübertragung durch Leitung über die Partikelflächen minimiert. Damit verläuft die Wärmeleitung hauptsächlich über die wenig wärmeleitfähigen Gase in dem Gasraum zwischen den Partikeln. Eine Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung bietet für den angestrebten Anwendungsfall höchstwahrscheinlich das größere Potential zum schnellen Wärmeübergang.

#### 7.7.7 Chemisches Reaktionsverhalten von Schüttungen gegenüber potentiellen Reaktorwerkstoffen

Für den Anwendungsfall ist es nötig, die BSCF8020(SVT)-Partikel in einem gasdichten Reaktorraum unterzubringen. Zunächst sollte ein Rohr aus Mullitkeramik (Typ C610) als Reaktor verwendet werden. Diese hat grundsätzlich thermisch und chemisch eine relativ hohe Beständigkeit sowie eine hohe TWB [330]. Als Versuch zur Materialverträglichkeit wurde eine Partikelschüttung der Fraktion 0,8 bis 1,0 mm des BSCF8020(SVT) in das Mullitkeramik-Rohr eingebracht und anschließend im Kammerofen (LH30-14-3PH, trockene Luft) 100-mal zwischen 250 und 850 °C aufgeheizt und abgekühlt. Aus dieser Versuchsreihe konnte eine deutliche Reaktivität der C610-Keramik mit dem Perowskit festgestellt werden. In Abbildung 62 ist das Röntgendiffraktogramm von BSCF8020(SVT) im Ausgangszustand (oxidiert, wie präpariert) und zwei weitere Diffraktogramme von Probestücken nach der Versuchsreihe aufgetragen.

In den Bereichen die keinen direkten Kontakt zur Mullitkeramik hatten, entspricht die BSCF8020(SVT)-Phase dem Ausgangszustand. Von den Fremdphasen, welche nach der Präparation in Kapitel 7.1.2 festgestellt wurden, kann  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CO}_3$  nicht mehr wahrgenommen werden und CoO ist deutlich in seiner Intensität zurückgegangen. Die Perowskitkeramik, welche in Kontakt mit dem C610 stand, zeigte deutliche Reaktionen mit Phasenneubildung. Auf Grund dieses Befundes kann die Mullitkeramik (Typ C610) nicht für den angestrebten Anwendungsfall verwendet werden.

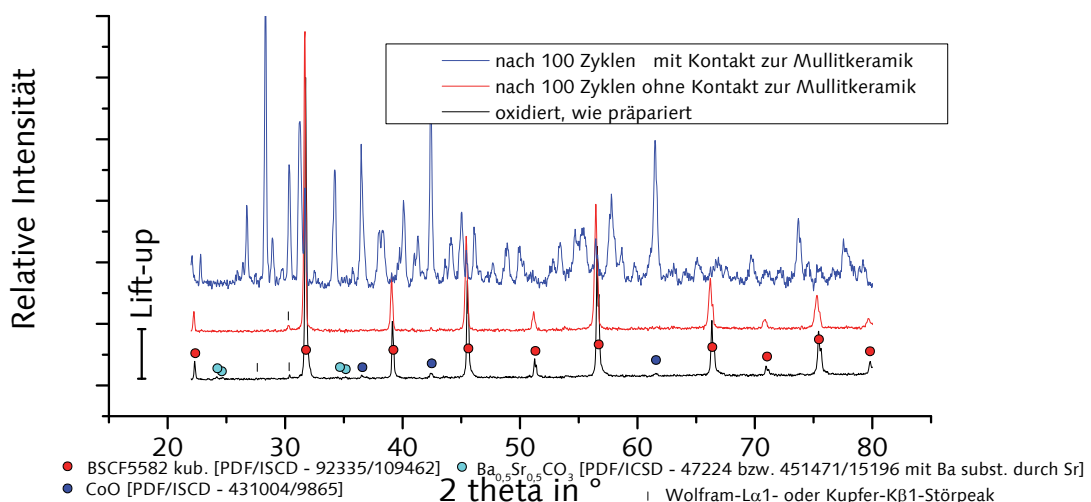
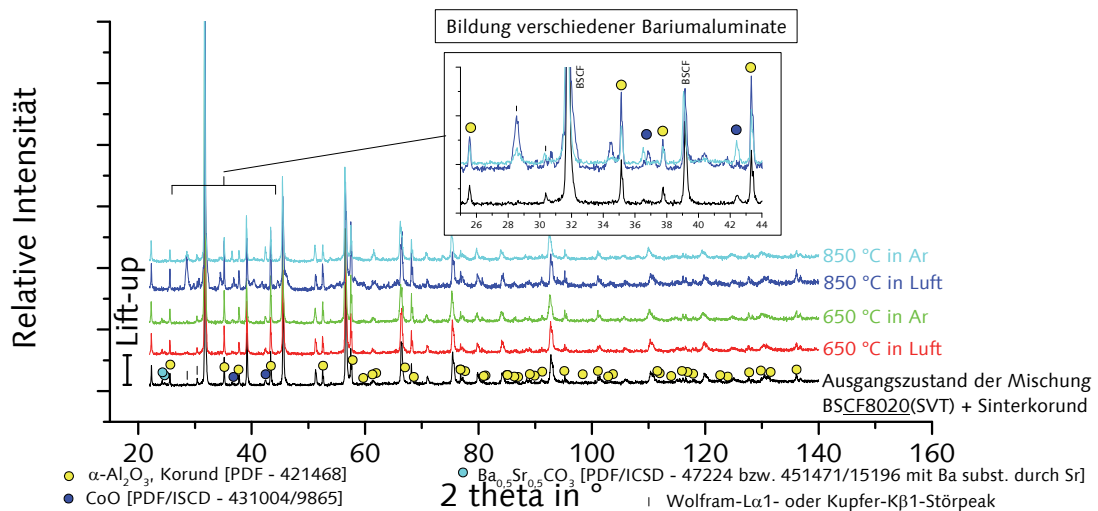


Abbildung 62: Röntgenographischer Vergleich von BSCF8020(SVT) vor und nach dem Kontakt mit Mullitkeramik Typ C610 (100 Temperaturzyklen, 250 bis 850 °C, trockene Luft)

Um ein geeignetes Reaktormaterial finden zu können, wurden entsprechende Sinterkorund-, Kieselglas- und Magnesiumoxid-Rohre für weitere Materialuntersuchungen ausgewählt. Für Reaktivitätstests wurden jeweils 80 % des BSCF8020(SVT) mit je 20 % von

einem der drei Reaktormaterialien aufgemahlen und homogenisiert. Diese drei Mischungen sind dann jeweils anteilig bei 650 bzw. 850 °C in Luft oder Ar getempert worden. Bei der Betrachtung und dem Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme der Mischungen vor und nach den Wärmebehandlungen in den Abbildungen 63 bis 65 lässt sich feststellen, dass eine Temperatur bis 650 °C gleich welcher Atmosphäre zu keiner signifikanten Änderung des Phasenbestandes innerhalb der jeweiligen Keramikmischung führt.



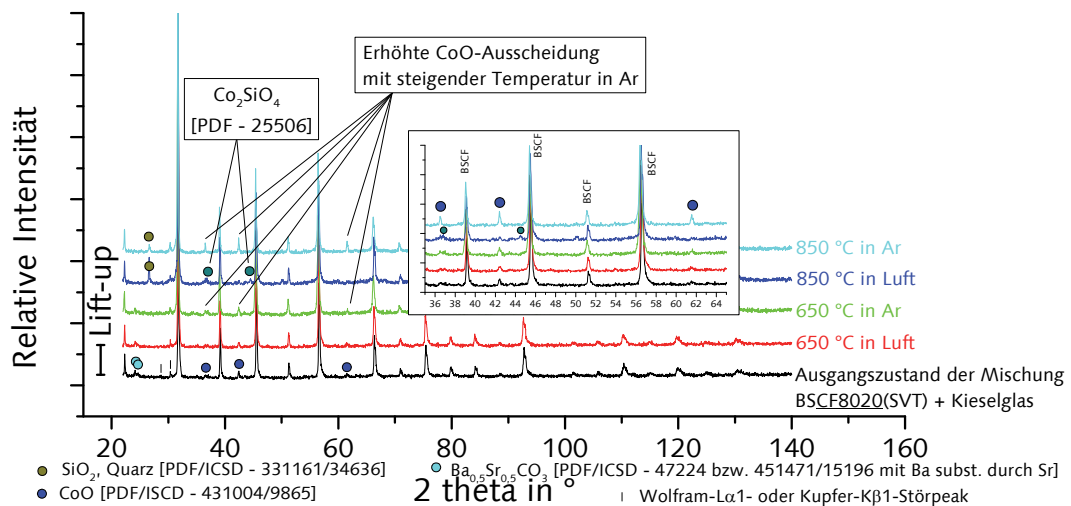
**Abbildung 63:** Korrosionsverhalten von BSCF8020(SVT) in Reaktion mit Sinterkorund, in Luft (trocken) oder Ar bei erhöhter Temperatur (650 bzw. 850 °C)

Wie im Versuch mit 100 Temperaturzyklen verschwindet die Begleitphase Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CO<sub>3</sub> bei 850 °C. Infolge dieser Temperatur stellt sich in der Probe aus BSCF8020(SVT) und Sinterkorund sowohl in Luft als auch in Ar eine Zersetzung des Perowskits und Phasenneubildung zu diversen Barium- und Cobaltaluminaten ein.

Im Kontakt mit Kieselglas ist eine derartige Zersetzung hingegen nicht festzustellen. Die fortschreitende Kristallisation des SiO<sub>2</sub> ist anhand des stärksten Quarz-Beugungsmaximums zu erkennen. In Luft ist diese Umwandlung stärker ausgeprägt. Weiterhin bildet sich in Anwesenheit von Luft das Cobaltorthosilikat. Es zeigt sich eine Erhöhung des CoO-Anteils in Ar-Atmosphäre, was zur Verringerung der Sauerstoffbereitstellung des Materials führen kann.

Beim Kontakt des BSCF8020(SVT) mit der Keramik aus Magnesiumoxid bei 850 °C, lässt sich feststellen, dass sich nach dem Versuch in Ar zwei minimale Beugungsmaxima gebildet haben, welche den intensitätsreichsten Reflexen des BaO<sub>2</sub> u. U. zugeordnet werden können.

Bei 2 theta gleich 50,6 ° zeigt sich eine Vergrößerung eines Beugungsmaximums, welches keiner Phase zugeordnet werden konnte.



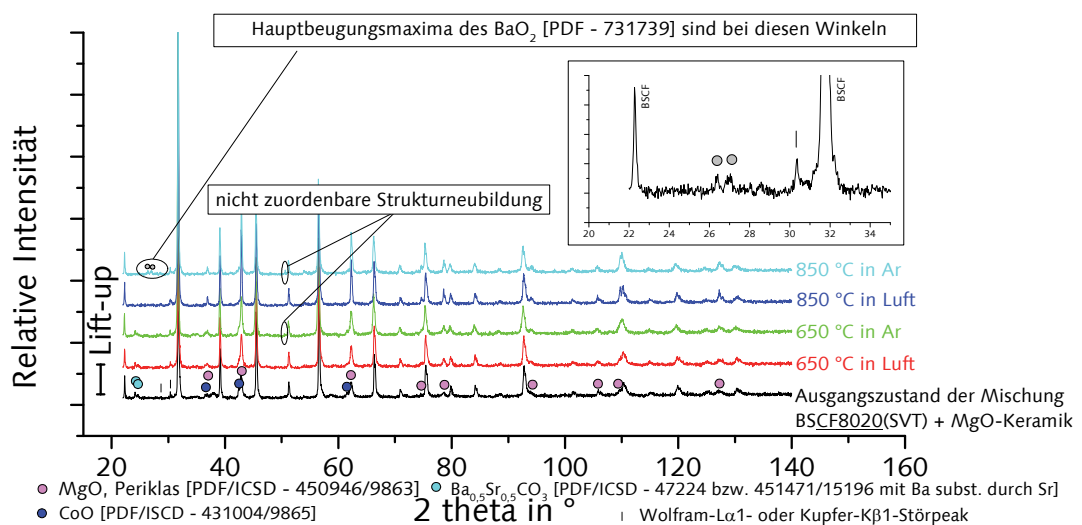
**Abbildung 64:** Korrosionsverhalten von BSCF8020(SVT) in Reaktion mit Kieselglas, in Luft (trocken) oder Ar bei erhöhter Temperatur (650 bzw. 850 °C)

In Tabelle 22 sind die Einsatzmöglichkeiten der Reaktormaterialien im Kontakt zu BSCF8020(SVT) bei erhöhter Temperatur in Luft oder Ar zusammengefasst.

Das BSCF8020(SVT) kann in beiden Atmosphären bis zu einer Temperatur von 650 °C in Kontakt mit Sinterkorund, Kieselglas oder Keramik aus Magnesiumoxid eingesetzt werden. Der Funktionsverlust der perowskitischen Keramik, infolge Kontaktkorrosion und damit auch ein spätes Versagen des Reaktorrohres sind bis 650 °C nicht zu erwarten.

Der Einsatz mit Sinterkorund bei 850 °C ist längerfristig nicht möglich, da hierbei Reaktionen der Materialien untereinander auftreten, welche den Perowskit nachhaltig schädigen. Bei kurzzeitigen Temperaturbeaufschlagungen wäre ein Einsatz von Korund denkbar, die relativ schlechte TWB spricht jedoch dagegen.

Die Verwendung von BSCF8020(SVT) in Kontakt mit Kieselglas bei 850 °C ist u. U. in beiden Atmosphären möglich.



**Abbildung 65:** Korrosionsverhalten von BSCF8020(SVT) in Reaktion mit Keramik aus Magnesiumoxid, in Luft (trocken) oder Ar bei erhöhter Temperatur (650 bzw. 850 °C)

Es zeigten sich allerdings in den Mischungen nach der Wärmebehandlung erhöhte CoO-Ausscheidungen. Diese, durch das SiO<sub>2</sub> hervorgerufene, Reaktion kann möglicherweise zum Versagen der Keramik führen, da das Cobaltoxid in das Kieselglas aufgenommen werden kann und sich Cobaltsilikate bilden. Der Kontakt von BSCF8020(SVT) mit Keramik aus Magnesiumoxid bei 850 °C führt zu strukturellen Veränderungen des Perowskits und kann somit ebenfalls nicht bedenkenlos als Trägermaterial eingesetzt werden.

**Tabelle 22: Einsatzmöglichkeiten der ausgewählten Reaktormaterialien in Bezug auf das Korrosionsverhalten mit BSCF8020(SVT) in Luft (trocken) oder Ar**

Reaktormaterial Atmosphäre	Sinterkorund		Kieselglas		Keramik aus Magnesiumoxid	
	Luft	Ar	Luft	Ar	Luft	Ar
Temperatur						
650 °C	ja	ja	ja	ja	ja	ja
850 °C	nein	nein	begrenzt	begrenzt	begrenzt	nein

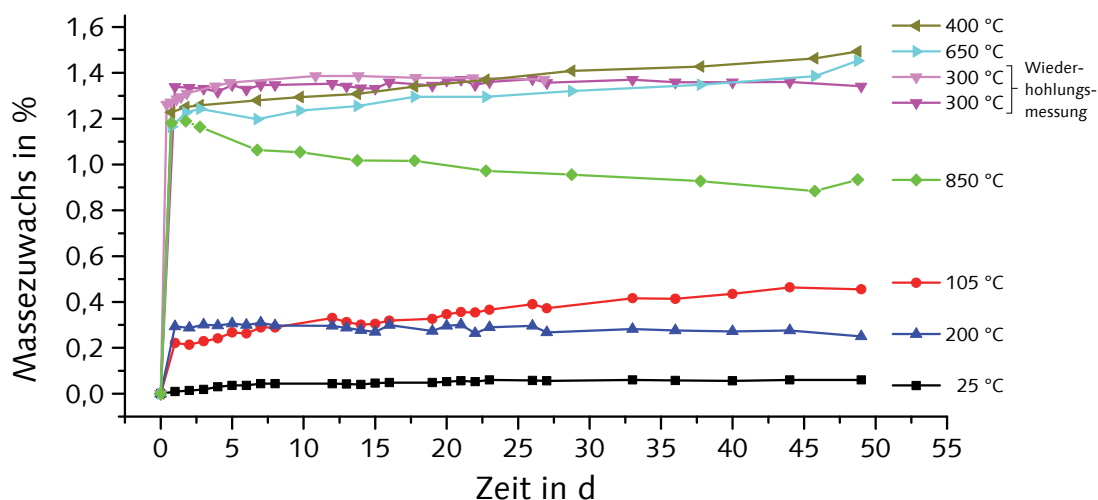
Besonders im Temperaturbereich bis 650 °C ist Kieselglas das leistungsfähigste und anwendungsfreundlichste Reaktormaterial. Es zeigte keine Reaktionen mit dem BSCF8020(SVT). Weiterhin hat es die höchste TWB der getesteten Materialien. Durch den Herstellungsprozess weist es sowohl eine geringe spezifische Oberfläche sowie vollständige Porenfreiheit auf, was es für einen gasdichten Reaktor mit geringer Wandstärke als Präferenzmaterial heraushebt. Es lässt zudem Wärmestrahlung deutlich besser passieren als die anderen Materialien. Dies begünstigt die schnelle und zeitversatzlose Temperierung der Keramik ohne dabei Wärmeleitung als deutlich langsamere Hauptwärmeübertragung nutzen zu müssen.

#### 7.7.8 Langzeitauslagerung von reduzierten Proben an Luft bei verschiedenen Temperaturen

Im Allgemeinen ist bekannt, dass die Sauerstoffdiffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur exponentiell ansteigen. So erhöht sich der Sauerstoffdiffusionskoeffizient von BSCF8020 bei 550 °C von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  auf  $2,82 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 900 °C [268; 270; 331]. Aus dieser Betrachtung folgt die Annahme, dass die Sauerstoffdefizite einer bei erhöhter Temperatur und niedrigem  $p_{\text{O}_2}$  entladenen Keramik beim Abkühlen „eingefroren“ werden können. Das BSCF8020 zählt zu den Perowskiten mit den höchsten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Daraus folgt, dass durch Langzeitauslagerung bei moderaten Temperaturen in Luft, die Möglichkeit besteht, dass sich das chemische Gleichgewicht hinsichtlich der Sauerstoffstöchiometrie wieder über längere Zeit einstellt (Sauerstoffeinbau mit geringer Rate).

Die folgenden Versuche zeigen das Verhalten von reduziertem BSCF8020(SVT) durch Auslagerung in Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes, bezogen auf die Masseänderung. Es wurde die Partikelfraktion 0,8 bis 1,0 mm verwendet. Die Proben wurden für die Untersuchungen in der HT-Versuchsanlage bei 850 °C analog der bisherigen O<sub>2</sub>-Ausbauversuche reduziert (Ar,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ , 5 K/min Aufheizung, Haltezeit 90 min, Ofenabkühlung mit natürlicher Konvektion). In Abbildung 66 sind die Massezunahmen des sauerstoffarmen BSCF8020(SVT) über die Zeit in Tagen (d) aufgetragen. Der Anfangswert aller Kurven entspricht der Keramik im Zustand unmittelbar nach dem O<sub>2</sub>-Ausbau.

Infolge des O<sub>2</sub>-Angebotes (trockene Luft) und der Temperaturerhöhung konnten bei BSCF8020(SVT) bei allen Temperaturen Massezunahmen festgestellt werden. Die intensivste Änderung zeigte sich innerhalb der ersten 24 Stunden. Anschließend steigt die Massezunahme deutlich geringer ( $\approx 0,05 \text{ \%}/\text{d}$ , außer bei 850 °C).



**Abbildung 66:** Massezuwachs von BSCF8020(SVT) (0,8 bis 1,0 mm, Feinmahlung), in trockener Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen, nachdem es vorher in Ar ( $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ , 850 °C) Sauerstoff abgegeben hat (vorherige Masseverringerung infolge O<sub>2</sub>-Ausbau: -2,30 %)

Wie in Tabelle 23 zu sehen, konnte über die gesamte Versuchsdauer (50 d) bei einer Auslagerung bei 25 °C an trockener Luft keine signifikante Masseerhöhung gemessen werden. Bei allen weiteren Temperaturen wurde ein prägnanter Masseanstieg aufgezeichnet. Durch Auslagerung bei 105 bzw. 200 °C ist die Erhöhung weniger ausgeprägt als bei allen darüberliegenden Auslagerungstemperaturen.

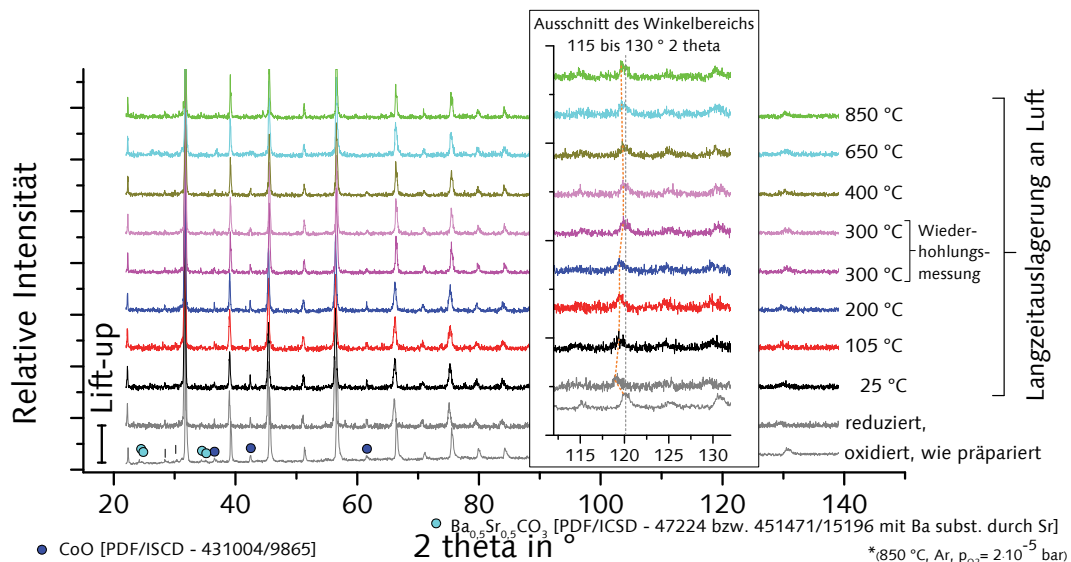
Dies bedeutet, dass die O<sub>2</sub>-Einbaureaktion infolge der Temperaturerhöhung bereits im Temperaturbereich bis 105 °C und zwischen 200 und 300 °C in den ersten 24 h deutlich beschleunigt wird. Ab Temperaturen oberhalb von 650 °C wird bereits wieder mehr Sauerstoff ausgebaut als aufgenommen. In den Messungen zur O<sub>2</sub>-Einbaudynamik von BSCF8020(SVT) tritt ein vergleichbares Verhalten auf (siehe Kapitel 7.6.3, Abbildung 55).

**Tabelle 23:** Massezuwachs BSCF8020(SVT) aus Abbildung 66 nach 24 h bzw. 50 d Auslagerung an trockener Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen

Auslagerungstemperatur	25 °C	105 °C	200 °C	300 °C	400 °C	650 °C	850 °C
Massezuwachs nach 24 h	+0,01 %	+0,22 %	+0,29 %	+1,26/+1,34 %	+1,23 %	+1,18 %	+1,18 %
Massezuwachs nach 50 d	+0,06 %	+0,41 %	+0,25 %	+1,37/+1,34 %	+1,49 %	+1,45 %	+0,93 %

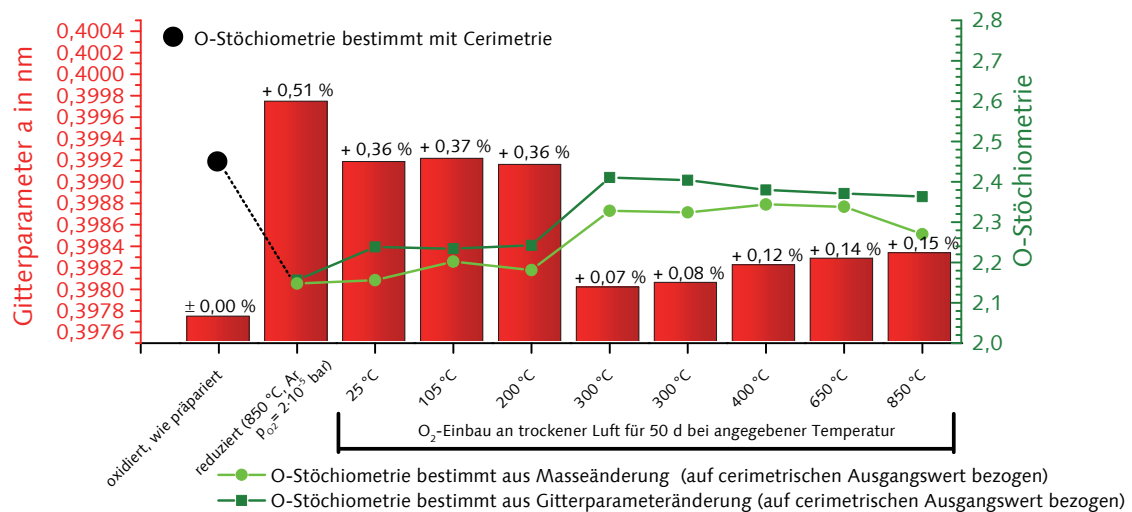
Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Proben auf Veränderungen der BSCF8020(SVT)-Phase infolge der Auslagerung in Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen untersucht. Es konnte keine Carbonatbildung festgestellt werden. Die Verschiebung der Beugungsmaxima, durch die Veränderung der Elementarzelle, infolge O<sub>2</sub>-Einbau bzw. -Ausbau ist in Abbildung 67 in den Diffraktogrammen, exemplarisch am Beugungsmaxima bei 2 theta gleich 120 °, dargestellt.





**Abbildung 67:** Röntgendiffraktogramme von reduziertem BSCF8020(SVT) (0,8 bis 1,0 mm, Feinmahlung), nach Langzeitauslagerung an trockener Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen im Vergleich zum Ausgangszustand (oxidiert, wie präpariert) und reduziert durch  $\text{O}_2$ -Ausbau \*(850 °C, Ar,  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar)

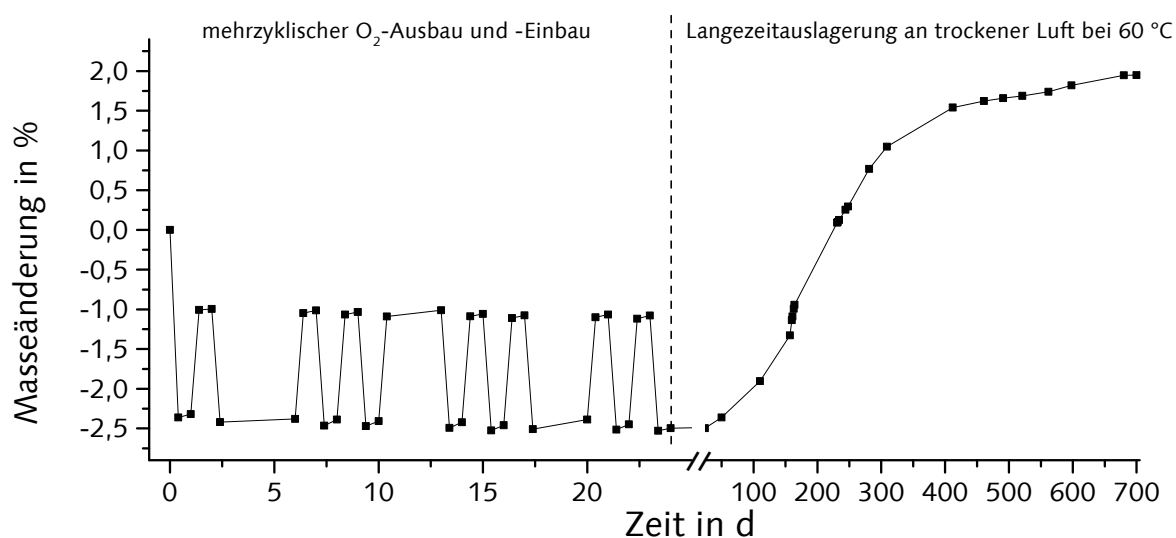
Durch den Vergleich in Abbildung 68, bei dem die Gitterparameter der kubischen Elementarzelle aller Proben aus Abbildung 67 errechnet wurden, wird die Veränderung der Elementarzellengröße deutlich. Der Gitterparameter  $a$  steigt durch die  $\text{O}_2$ -Abgabe in Ar ( $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar, 850 °C) deutlich an. Dieser Anstieg entspricht der chemischen Dehnung, welche nach der Reduzierung des BSCF8020(SVT) etwa 0,5 % beträgt (schwarze Zahlen über den Balken in Abbildung 68). Bei der Auslagerung an Luft sinkt der Gitterparameter wieder, da  $\text{O}_2$  aufgenommen wird. Die bei 25, 105 und 200 °C ausgelagerten Proben, zeigen vergleichbare Gitterparameter und der chemische Dehnungsrest sinkt auf 70 % der reduzierten Probe ab. Die 300 °C-Proben haben die stärkste Verringerung des Gitterparameters in Relation zum reduzierten Zustand. Sie sind zum oxidierten Ausgangszustand nur noch um weniger als 0,1 % gedehnt.



**Abbildung 68:** Gitterparameteränderung und die daraus berechnete chemische Dehnung des BSCF8020(SVT) aus Abbildung 67 sowie O-Stöchiometrieänderung zum einen berechnet aus der Masseänderung nach 50 d (Tabelle 23) und zum anderen aus der Gitterparameteränderung

Die höher temperierten Proben haben im Vergleich zu den 300 °C Proben einen leicht ansteigenden Verlauf des Gitterparameters mit steigender Temperatur. Durch einen weiteren O<sub>2</sub>-Ausbau (siehe Abbildung 66) verdoppelt sich die Restdehnung. Bei 850 °C zeigt sich im Verlauf von 50 d wieder eine Tendenz zur O<sub>2</sub>-Abgabe, welche sich aber in dem Elementarzellenparameter noch nicht widerspiegelt. Die aus Gitterparameteränderung und Masseänderung berechnete O-Stöchiometriekurven verlaufen gleichsinnig. Die O-Stöchiometrie der Gitterparameteränderung zeigt, im Vergleich zu der aus Masseänderung tendenziell etwas höhere Werte an. In Kapitel 7.6.3 wurden im Verlauf des mehrzyklischen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbaus deutliche Veränderungen vom ersten über die weiteren Zyklen festgestellt.

In Abbildung 69 wurde das BSCF8020(SVT) (0,8 bis 1,0 mm) mit 9-Zyklen in der HT-Versuchsanlage mehrfach der O<sub>2</sub>-Abgabe (850 °C, Ar, p<sub>O2</sub> = 2·10<sup>-5</sup> bar) bzw. O<sub>2</sub>-Aufnahme (850 °C, Luft, p<sub>O2</sub> = 0,21 bar) unterzogen. Vor und nach jedem Versuch wurde die Masse der Probe bestimmt. Während der Zeiten zwischen den Versuchen wurde die Probe im Exsikkator bei Raumtemperatur gelagert.



**Abbildung 69:** Masseänderung von BSCF8020(SVT) (0,8 bis 1,0 mm, Feinmahlung), durch mehrzyklischen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau mit anschließender Langzeitauslagerung an trockener Luft bei moderat erhöhter Temperatur (60 °C, 700 d)

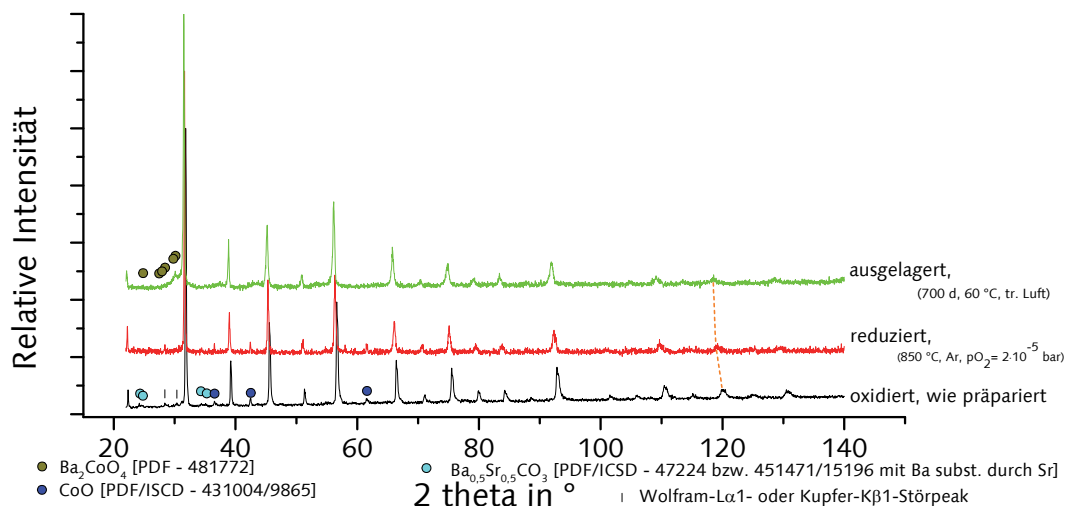
Das Material verringert infolge des O<sub>2</sub>-Ausbau seine Masse analog der bisherigen Erkenntnisse. Durch die Lagerung im Exsikkator über einige Stunden, konnte ein geringer Masseanstieg registriert werden (Ø ≈ 0,04 % je Zyklus). Durch den O<sub>2</sub>-Einbau steigt die Masse bei jedem Zyklus um etwa + 1,32 % an. Das Material befindet sich damit im Vergleich zum präparierten Ausgangszustand noch im partiell reduzierten Zustand (ca. 1,08 %), was auf die O<sub>2</sub>-Abgabe in Luft oberhalb von 400 °C zurückführbar ist.

Nach jeder O<sub>2</sub>-Aufnahme konnte, durch die Lagerung des Materials im Exsikkator, bis zum nächsten Versuch ebenfalls eine tendenzielle Masseerhöhung gemessen werden (ca. 0,06 %). Im Anschluss an diesen mehrzyklischen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau wurde das vorliegende Material bei 60 °C in trockener Luft für 700 d ausgelagert.

Die Temperatur von 60 °C wurde gewählt, da in den Versuchen zur temperaturabhängigen O<sub>2</sub>-Aufnahme (siehe Abbildung 66) die Masse im Bereich zwischen 25 und 105 °C einen ersten deutlichen Anstieg vollzieht. Über die gesamte Auslagerungsdauer konnte ein Masseanstieg mit sigmoidalem Verlauf registriert werden. Nach 225 d erreichte das

Material wieder seine Ausgangsmasse (oxidiert, wie präpariert). Dieser Startwert wurde am Ende der Versuchsdauer mit einer weiteren Massezunahme von knapp + 1,95 % überschritten, d. h. in extremen Langzeitauslagerungen (700 d) bei 60 °C an trockener Luft wird in der BSCF8020(SVT)-Schüttung ein höherer Sauerstoffgehalt erzielt, als bei der Herstellung. Durch den direkten Vergleich von Kurzzeit- und Langzeitverhalten wird die Art und Weise des O<sub>2</sub>-Einbaus und -Ausbaus bei Langzeitauslagerung von reduzierten Proben an Luft verständlich und bestätigt diese.

Aus dem Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 70 wird deutlich, dass sich infolge der Langzeitauslagerung der Anteil der CoO-Phase verringert und sich eine kleine Menge der Ba<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>-Phase bildet. Es konnte keine Bildung von Carbonaten festgestellt werden. Der kubische Gitterparameter des BSCF8020(SVT) wurde auf  $a = 0,4013 \text{ nm}$  bestimmt, was einer weiteren Erhöhung der chemischen Dehnung auf 0,89 % entspricht. Dies ist ein Hinweis, dass eine weiterführende Strukturrelaxation in Richtung reduzierende Bedingungen forciert wird. Das bedeutet, der Sauerstoff wird bei 60 °C ganz langsam eingebaut, aber das Gitter kann nicht relaxieren, weil es kinetisch daran gehemmt wird.



**Abbildung 70:** Röntgendiffraktogramm des BSCF8020(SVT) (0,8 bis 1,0 mm) nach der Langzeitauslagerung, in trockener Luft bei moderat erhöhter Temperatur (60 °C) im Vergleich zum Ausgangszustand (oxidiert, wie präpariert) und reduziert durch O<sub>2</sub>-Ausbau (850 °C, Ar,  $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ )

## 8 Entwicklung und Auslegung eines gesteuerten Festbettreaktors zur zyklischen Bereitstellung von Sauerstoff

### 8.1 Beschreibung eines angestrebten Anwendungsfalls

Die aktuelle Umweltanalytik hat höchste Anforderungen bezüglich kleinster Stoffmengen. So werden z. B. Multi-Elementanalysatoren (S, N, C, Cl) angeboten, welche bis in den ppb-Bereich detektieren können [332]. In Abbildung 71 ist der schematische Aufbau eines solchen Gerätes abgebildet.

Die Analysatoren benötigen sowohl für die Messung von Proben als auch für die Reinigung der Probekammer Sauerstoff, welcher möglichst rein ist. Die bisher untersuchten Perowskite eignen sich dafür, weil sie ausschließlich selektiv gegenüber Sauerstoff sind. Der von ihnen abgegebene Sauerstoff ist vollständig frei von Verunreinigungen.

Der Sauerstoff kann zum einen zur Analyse verwendet werden, und zum anderen ist es möglich einen gemischten Gasstrom aus Ar und definierten Mengen an O<sub>2</sub> zu nutzen, um den Analyseraum von sich absetzenden, noch oxidierbaren Bestandteilen vollständig zu befreien. Dies soll gewährleisten, dass der Analyseraum für die nächste Probe frei von Verunreinigungen ist, um das Messergebnis nicht zu verfälschen.

Dieser Anwendungsfall gibt die Zeit, in der die Keramik O<sub>2</sub> abgeben muss, unmittelbar aus der Zeitspanne des betreffenden Arbeitsschrittes innerhalb eines Analysevorgangs vor. Die nötige Dauer zur O<sub>2</sub>-Bereitstellung ist im Bereich von 5 bis 10 Minuten eingegrenzt.

In diesem Zeitraum soll als Zielwert ein gleichbleibender Sauerstoffgehalt von 10000 ppmv O<sub>2</sub> in einem konstanten Ar-Strom von 150 ml/min erzeugt werden.

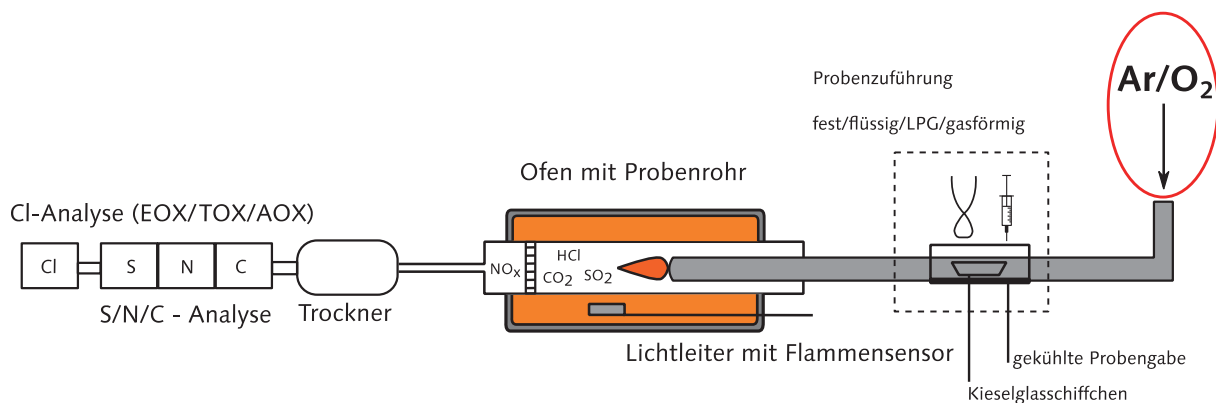


Abbildung 71: Schema eines Multi-Elementanalysators als Anwendungsfall für die Nutzung der regenerativen Sauerstoffbereitstellung durch keramische Schüttungen nach [332]

Wird eine Schüttung aus oxidiertem BSCF8020(SVT) in einem Ar-Strom aufgeheizt, gibt diese ihren Sauerstoff ab, wie es in den Messungen aus Kapitel 7.7 gezeigt wurde. Grundsätzlich verläuft der Sauerstoffausbau erst ab einem bestimmten Temperaturniveau und unterliegt dann, mit steigender Temperatur definierten Intensitätsänderungen (einzelne Maxima).

## 8.2 Auslegung und Aufbau der Versuchsanlage mit Hinblick auf den Anwendungsfall

Das weitere Ziel dieser Arbeit war es eine Versuchsanlage auszulegen und zu entwickeln, welche regelungstechnisch in der Lage ist aus dem materialspezifischen dynamischen  $O_2$ -Ausbauverhalten von BSCF8020(SVT) einen gleichbleibenden Sauerstoffstrom in einer konstanten Trägergasmenge (Ar) zu erzeugen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 72 dargestellt. Die Baugruppen 1 und 2 kennzeichnen Magnetventile zur Gaszuführung (trockene Luft, Ar).

Das Bauteil 3 zeigt einen Mass-Flow-Controller (MFC). Dieser ist für Ar kalibriert und hat einen Regelbereich von 4 bis 500 ml/min ( $\pm 0,1\%$ ). Mit diesem wird die Menge des Gasstroms reguliert, welche die Probenkammer mit Probe durchströmt.

Die Baugruppe 4 besteht aus einem Ofen mit einem Kieselglas-Glasröhrchen (Außendurchmesser: 12 mm, Wandstärke: 1 mm), welches auf einer Länge von 7 cm geheizt werden kann. Durch die beheizbare Länge wird die Menge an BSCF8020(SVT) auf eine Fülllänge von 5 cm begrenzt. Dadurch kann die gleichmäßige Temperierung der keramischen Schüttung gewährleistet werden. Um das Schüttgut aus sauerstoffaustauschfähigem Material gleichmäßig über den Querschnitt zu verteilen und gleichzeitig ein Austragen zu vermeiden, wird es von beiden Seiten durch temperaturbeständige Filter fixiert. Für die Messung der Temperaturen sind Thermoelemente vom Typ K (NiCr-Ni) eingesetzt worden.

Die Baugruppe 5 ist eine Sauerstoffsonde nach dem Nernst-Prinzip wie bereits in Kapitel 6.6 erläutert.

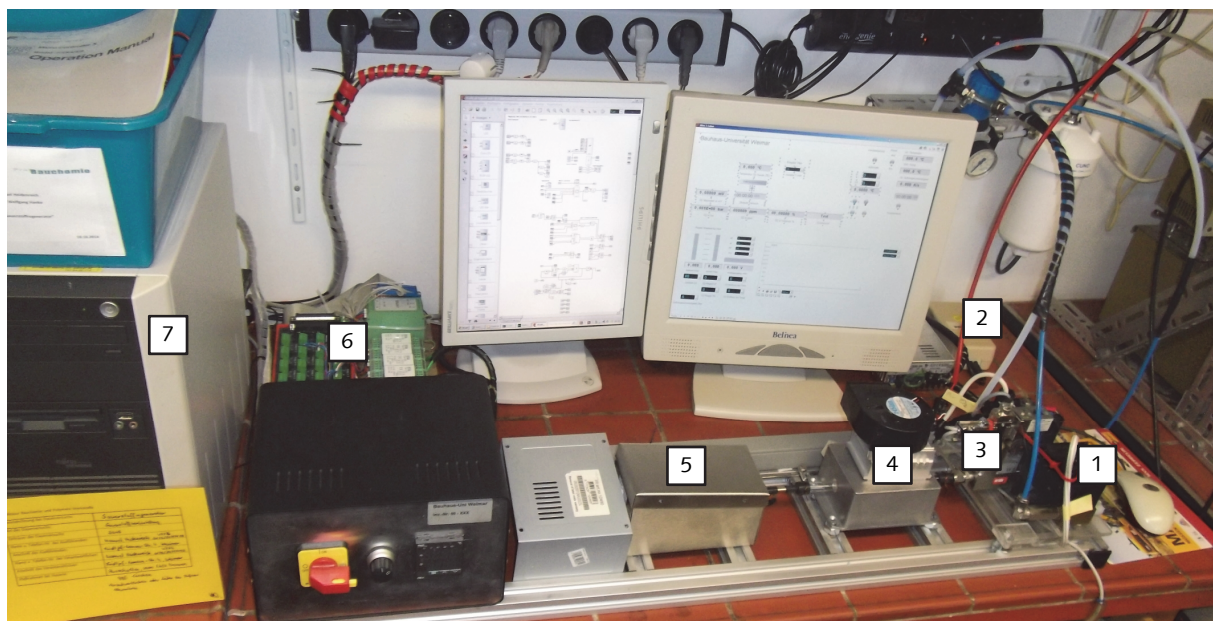
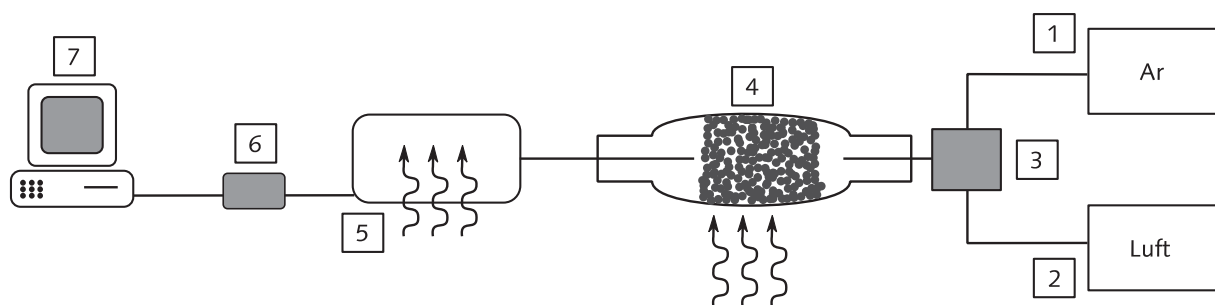


Abbildung 72: Versuchsaufbau zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung mittels keramischer Schüttung

Die Baugruppe 6 besteht aus einem AD/DA-Wandler samt Peripherie (Messumformer, I/O-Anschlussplatine, Relaisplatine, Spannungsversorgungen usw.). Als Mess- und Steuersoftware auf dem Rechner wurde ProfiLab-Expert 4.0 (Programmversion 20.04.2015) eingesetzt (Baugruppe 7). Diese ist in der Lage mit dem AD/DA-Wandler bidirektional zu kommunizieren und Daten auszutauschen.

Die Eingangssignale der Messumformer werden über den AD/DA-Wandler von der Software aufgenommen und in die jeweiligen gewünschten Signale umgerechnet. Diese können gleichzeitig als Anzeigesignale sowie als Regelgröße weiterverwendet werden. Das System stellt zusätzlich digitale und analoge Steuersignale bereit. Innerhalb der Software sind alle I/O-Bereiche mit weiteren Routinen verknüpft, sodass die gesamte Anlage entweder im „Handbetrieb“ gesteuert oder im „Automatikbetrieb“ selbstständig regelnd, zyklisch betrieben werden kann.

Das Regelsystem ist in Abbildung 73 dargestellt und besteht aus zwei Proportional-Integral-Differential-Reglern (PID [333–337]). Diese beiden sind als Führungs- und Schleppregler miteinander verkoppelt. Der Führungsregler hat als Regelzielgröße die Aufheizgeschwindigkeit. Der Schleppregler misst den aktuellen Gehalt an Sauerstoff der aus der Perowskitschüttung kommt und greift in die Vorgaben des Führungsreglers ein. Es handelt sich demnach um eine indirekte Regelung, da das eigentliche Zielsignal ( $O_2$ -Gehalt) über die Temperatur geregelt wird.

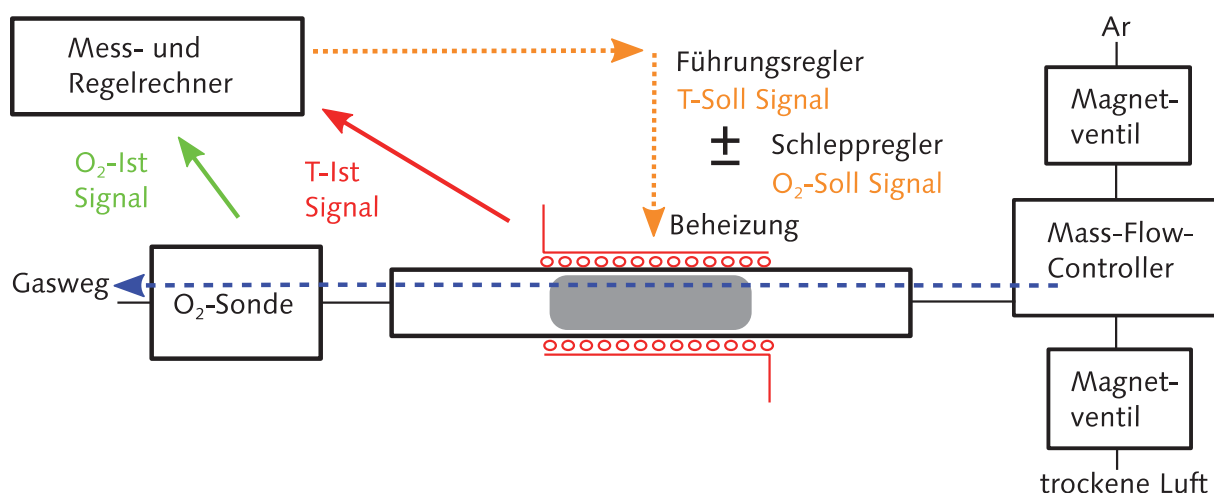


Abbildung 73: Regelsystem der Versuchsanlage (schematisch)

Bei der Nutzung einer Partikelschüttung zur Erzeugung von Sauerstoff ist es erforderlich zu wissen, wie stark die Durchströmung des Trägergases (Ar) zum Entladen bzw. der Luft zum Beladen der Schüttung behindert wird. Dadurch können Aussagen darüber getroffen werden, ob das Material möglicherweise aus dem Reaktorraum ausgetragen wird. Es kann zusätzlich gezeigt werden, wie stark die Schüttung den Gasfluss verändert, was merkliche Einflüsse auf das  $O_2$ -Ausbauverhalten und -Einbauverhalten hat.

In Anhang D sind die Berechnungen zum Druckverlust der Schüttung ausgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die gewählte Partikelfraktion dem Ar-Strom einen sehr kleinen Strömungswiderstand entgegensetzt. Der Widerstand ist um den Faktor 50 kleiner als die, durch den Druckverlust entstehende Strömungskraft, was darauf schließen lässt, dass die Gefahr des Partikelaustrages minimal ist.



### 8.3 Reglerparameter zur Erzeugung eines konstanten O<sub>2</sub>-Volumenstromes

Ziel war es, mit einer Partikelschüttung einen konstanten Sauerstoffgehalt in einem bestimmten Ar-Volumenstrom zu erzeugen. Rein regeltechnisch ist der Teilzyklus der O<sub>2</sub>-Entladung der Keramik deutlich aufwendiger als der O<sub>2</sub>-Belade-Teilzyklus. Bei der O<sub>2</sub>-Beladung wird ausschließlich auf trockene Luft als Atmosphäre umgeschaltet und die Keramik innerhalb eines Zeitfensters abgekühlt. Bei der Umschaltung auf den O<sub>2</sub>-Entladeteilzyklus schiebt das ankommende Ar die bisherige Atmosphäre (Luft) aus. Wie in Abbildung 74 zu sehen ist, sinkt der Sauerstoffgehalt im Reaktionsraum rapide ab (85 %/s). Um den Zielwert schnellstmöglich einzuschwingen, ist eine starke Abbremsung des fallenden Sauerstoffgehaltes nötig.

Die gepunktete Kurve (grün) in Abbildung 74 zeigt einen Einschwingverlauf mit deutlich zu langsam festgelegten PID-Parametern. Der O<sub>2</sub>-Gehalt geht weit unter den Zielwert und wird anschließend verhältnismäßig langsam stetig auf den Zielwert hin geregelt.

Dieses Verhalten ist typisch für einen zu hoch festgelegten I-Anteil. Die Regelung überschwingt innerhalb dieses ersten Einschwingzyklus um 100 % vom Zielwert. Beim anschließenden Abfallen kann der Sauerstoffgehalt sehr konstant ausgeregelt werden, jedoch immer über dem eigentlichen Zielwert. Dies deutet auf zu hohe P- bzw. D-Anteile in Relation zum I-Anteil hin.

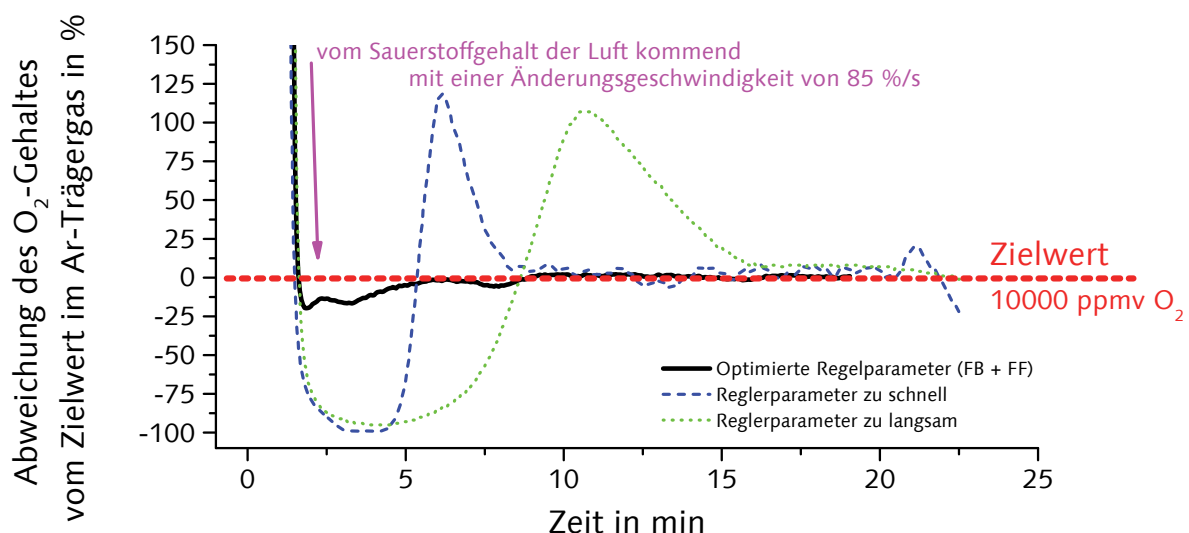


Abbildung 74: Verlauf der Abweichung des Zielwertes (Sauerstoffgehalt) über die Zeit zur Verdeutlichung der Reglerparameteranpassung zu Erzeugung eines gleichmäßigen Sauerstoffstroms

Die gestrichelte Kurve (blau) zeigt eine Optimierung mit gesteigertem P- sowie verringertem I- und D-Anteil. Daraus ergibt sich der Vorteil eines schnelleren Einschwingens auf die Zielgröße. Der Nachteil dieser PID-Werte ist ein merklich aperiodisches Schwingen um den Zielwert. Die Abbremsung des fallenden Signals ist noch immer zu gering. Der PID-Regler ist aufgrund seines I-Anteils grundsätzlich ein verhältnismäßig langsamer Regler. Eine Anhebung des P- oder D-Anteils wäre für diesen Fall nötig, damit der Sauerstoffgehalt nicht so weit unter den Zielwert sinkt. Der I-Anteil verhindert jedoch die schnelle Regelung, gegen das starke Abbremsignal. Gleichzeitig wirkt dieses so stark, dass das Überschwingen auftritt.

Da die PID-Parameter der beiden voneinander abhängigen Regler und die indirekte Ausregelung (d. h. Temperaturänderung auf Sauerstoffgehalt) nicht direkt zu einem

konstanten Sauerstoffstrom führten, wurde diese typische Feedback-Regelung (FB) um einen Feed-forward-Anteil (FF) ergänzt. In diesem Fall wurde mit Versuchsreihen eine empirische Grundlage an entstehenden Sauerstoffgehalten im Ar-Gasstrom bei entsprechender Temperaturänderung gesammelt [338].

Diese Kombination ermöglichte eine Minimierung der Zeiten zur Zielwerterreichung bei gleichzeitiger Nutzung von PID-Parametern mit minimierten Schwingungsamplituden, was in Abbildung 74 anhand der durchgehenden Linie (schwarz) dargestellt ist.

#### 8.4 Multizyklische Langzeituntersuchungen zur regenerativen Sauerstoffbereitstellung mit BSCF8020(SVT) (Anwendungsfall)

Nachdem bei der Anlagenauslegung die optimalen Regelparameter gefunden wurden, ist eine Versuchsreihe zum multizyklischen Sauerstoff-Beladungsverhalten und Sauerstoff-Entladungsverhalten des BSCF8020(SVT) durchgeführt worden.

Aus den Anlagenoptimierungen wurde gleichzeitig deutlich, dass bereits 5 g des keramischen Materials (0,8 bis 1,0 mm) ausreichende O<sub>2</sub>-Volumina abgeben können und dazu nur eine maximale Temperatur von 450 °C benötigt wird.

Mit dieser Menge an keramischer Schüttung sind in der Versuchsreihe insgesamt 1200 Zyklen der O<sub>2</sub>-Beladung und -Entladung durchgeführt worden, ohne das Material aus dem Reaktor zu entfernen.

In Abbildung 75 sind auszugsweise vier Zyklenfolgen aus dem Langzeitversuch dargestellt. Das System ist in der Lage, bereits ab dem zweiten Zyklus die gewünschte Sauerstoffmenge einzuregeln. Ab dem dritten Zyklus wird über der gesamten Zeit der Sauerstofffreisetzung eine maximale Abweichung < 5 % vom Sollwert erreicht (Abbildung 75, Zyklus 1 bis 4). Nach der ersten Regelschwingung liegt die Abweichung bis zum Abschalten der Heizung bei < 1 %.

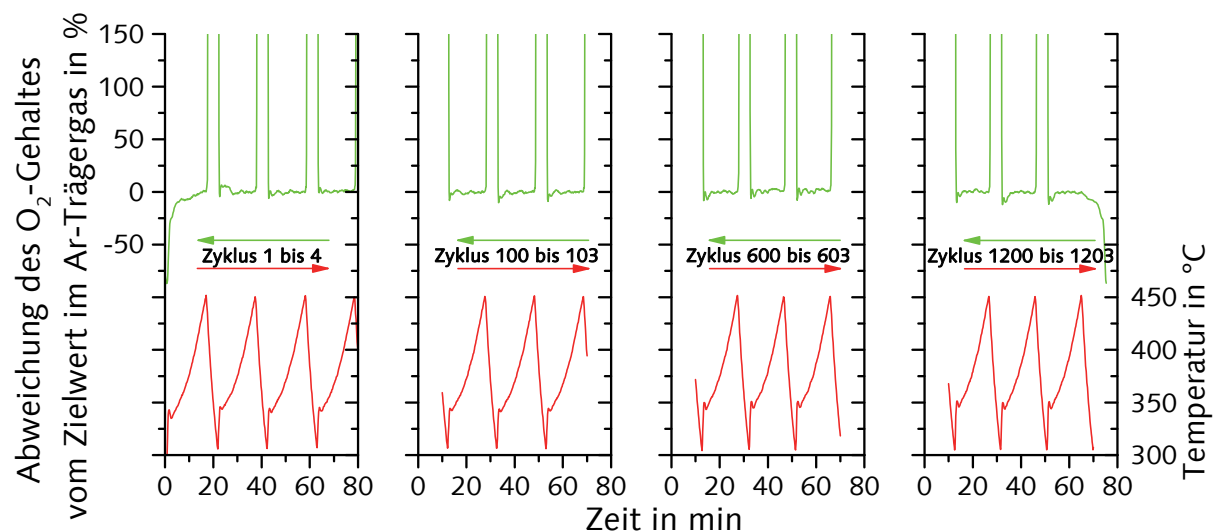


Abbildung 75: Charakteristische Abschnitte des Langzeitversuchs zur multizyklischen O<sub>2</sub>-Abgabe und -Aufnahme von BSCF8020(SVT)-Partikeln (0,8 bis 1,0 mm, Feinmahlung) mit dem Ziel einen gleichmäßigen Sauerstoffgehalt in einem Ar-Trärgas zu erzeugen, Zielwert: 10000 ppmv O<sub>2</sub> in 150 ml Ar/min

Die erneute Aufheizung nach jeder Abkühlung wurde für alle Zyklen bei  $304 \pm 2$  °C gestartet. Während dieses Zeitraumes wurde die Versuchsanlage konstant mit Ar



(150 ml/min) durchströmt. Infolge der niedrigen Abschalttemperatur (450 °C) ist sowohl die Materialbelastung des BSCF8020(SVT) als auch die des Kieselglasrohres gering (siehe Kapitel 7.7.7). Mit dem Abschalten der Heizung wurde gleichzeitig von Ar auf Luft gewechselt.

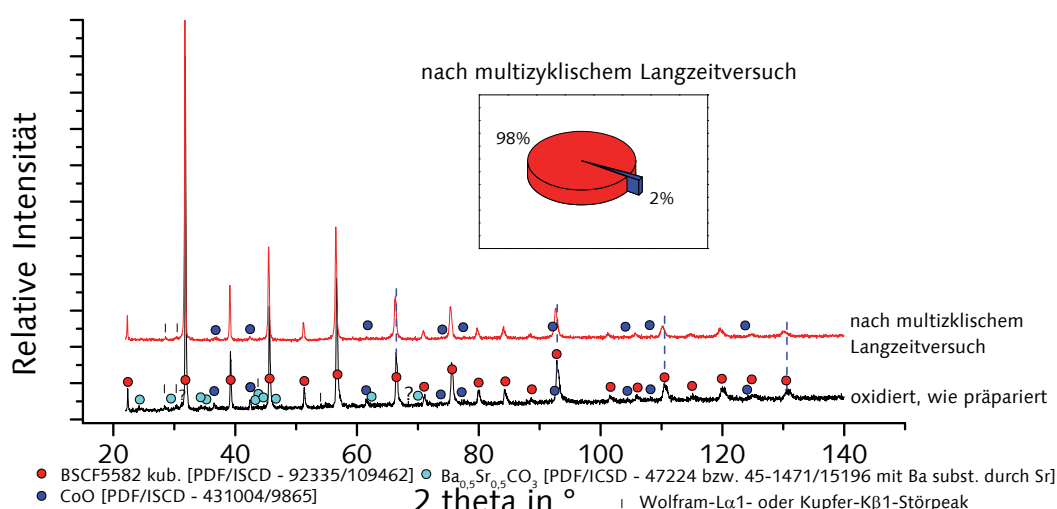
Nach den ersten  $100 \pm 20$  Zyklen konnte eine tendenzielle Erhöhung der Abweichung des abzufangenden fallenden Sauerstoffsignals auf den einzuregelnden Sollwert gemessen werden ( $\leq 10\%$ ). Innerhalb der ersten Regelschwingung konnte diese Abweichung anschließend weiterhin, wie bei den ersten Zyklen des Versuches,  $< 1\%$  ausgeregelt werden (siehe Abbildung 75, Zyklus 100 bis 1203).

Ab dieser Verringerung sind, die vorher zu Einregelung des Sauerstoffgehaltes eingestellten Grenzwerte, in die der Schleppregler in den Führungsregler eingreifen darf, teilweise an ihre oberen Grenzen angestoßen. Ein weiterer Eingriff in die Regelparameter wurde bewusst vermieden. Eine Verringerung der  $O_2$ -Abgabemenge würde ab diesem Zeitpunkt dazu führen, dass der Zielwert nicht mehr gehalten werden kann. Dieser Fall ist bis zum Ende des Versuches nicht eingetreten.

Über die weiteren 1100 Zyklen bis zum Versuchsende konnte keine merkliche Verringerung der Leistungsfähigkeit des keramischen Materials registriert werden. Die getestete BSCF8020(SVT) Fraktion (0,8 bis 1,0 mm) konnte nach dem Versuch problemlos aus dem Reaktorraum entfernt werden.

Es gab keine Reaktionen mit der Reaktorwand, d. h. alle Partikel konnten aus dem Inneren des Reaktors leicht entfernt werden. Die Partikel lagen noch in ihrer anfänglichen Form vor. Eine Verringerung der mittleren Partikelgröße wurde ebenfalls nicht festgestellt. Das Material zeigte keine Anzeichen von mechanischem Verschleiß wie Spannungsbrüche oder Abrieb. In den Filtern konnten keine pulverförmige Ansammlungen der Keramik gefunden werden.

Der röntgendiffraktometrische Vergleich in Abbildung 76 belegt, dass die BSCF-Phase noch immer erhalten ist, was das zyklische Verhalten bei der  $O_2$ -Beladung und -Entladung bestätigt.



**Abbildung 76:** Röntgenpulverdiffraktogramme von BSCF8020(SVT) im oxidierten (wie präparierten) Zustand (siehe Abbildung 34) und nach dem multizyklischen Langzeitversuch

Die kubische Elementarzelle des BSCF8020(SVT) nach Versuchsende ( $a = 0,3977 \text{ nm}$ ) ist im Vergleich zum oxidierten (wie präparierten) Ausgangszustand ( $a = 0,3986 \text{ nm}$ ) um 0,23 % je Raumrichtung gedehnt. Dies entspricht einer eingefrorenen chemischen Dehnung, da bei Versuchende das Material im Ar-Strom abgekühlt wurde. Nach Kriegel [292] tritt eine chemische Dehnung dieser Höhe, durch Reduktion in Ar, erst bei Temperaturen um  $825 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auf.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bereits nach wenigen Zyklen der  $\text{O}_2$ -Beladung und -Entladung der mittlere Sauerstoffgehalt der Keramikpartikel verringert hat. Der bei den ersten Aufheizungen abgegebene Sauerstoff kann in den festgelegten 5 Minuten der Abkühlphase nicht vollständig wieder aufgenommen werden. Diese Verringerung dauert an, bis sich ein Gleichgewicht innerhalb der festgelegten Betriebsparameter, zwischen  $\text{O}_2$ -Ausbau und -Einbau, einstellt. Dieses Verhalten entspricht der Verringerung der ersten 100 Zyklen. Damit liegt die Keramik über alle Zyklen in einem, gegenüber dem Ausgangsmaterial, gedehnten Zustand vor.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, den Sauerstoff als das essentielle und technisch außerordentlich bedeutungsvolle Gas auf der Erde mit anderen Trennungstechnologien aus der Luft, als den bisher etablierten bzw. entwickelten (Luftverflüssigung bzw. Membrantechnologie), zu erzeugen. Gleichzeitig sollte die Nutzung des so abtrennbaren Sauerstoffs für neue Anwendungsgebiete (Umweltanalytik) erweitert werden.

In dieser Arbeit wurde der Weg gewählt, den Sauerstoff als „reines“ Gas aus Festbettschüttungen von oxidischen Perowskit-Keramiken in einem reversiblen Prozess bereitzustellen. Diese Keramiken bieten gegenüber allen anderen Verfahren, welche die Sauerstoffabtrennung aus der Umgebungsluft nutzen, entscheidende Alleinstellungsmerkmale. Keine andere Technologie ist in der Lage den Sauerstoff in der benötigten hohen Reinheit zu liefern. Alle anderen Technologien werden ab einer verfahrensspezifischen  $O_2$ -Reinheit zunehmend ineffizient, infolge dessen steigen die Kosten des  $O_2$  als technisches Gas stark an.

Grundsätzlich ist die überwiegende Zahl der etablierten Verfahren für größere und sehr große Sauerstoffbereitstellungsmengen konzipiert und optimiert. Sie haben häufig das Problem, dass aufgrund ihrer komplexen verfahrenstechnischen Peripherie eine Wirtschaftlichkeit erst ab großen Anlagen erreicht werden kann (10 bis 5000 t  $O_2$ /d).

Anhand einer Literaturrecherche wurden die oxidischen Perowskite (allg. Formel  $ABO_{3-\delta}$ , Mixed Ionic Electronic Conductors = MIEC) als die zu untersuchende Materialgruppe herausgefiltert. Von diesen ist bisher bekannt, dass sie die Möglichkeit zum schnellen diffusiven Transport von Sauerstoff haben und dass sie grundsätzlich in der Lage sind Sauerstoff bereits bei verhältnismäßig hohem  $p_{O_2}$  auszubauen. Durch Beziehungen innerhalb der A- und B-Kationen konnte aus der Vielfalt der Perowskite eine Gruppe mit sieben Zusammensetzungen herausgearbeitet werden. Dabei ist jede der gewählten Keramiken sowohl für das grundlegende Verständnis der regenerativen Sauerstoffbereitstellung als auch für den Anwendungsfall dieser Arbeit von Interesse.

### Präparation und Phasenbestand der LSCF- und BSCF-Keramiken

Die beiden perowskitischen Hauptsysteme dieser Arbeit (LSCF und BSCF) wurden über zwei verschiedene Rohstoffaufbereitungsmethoden (Pulver-Feinmahlung bzw. Sol-Gel-Verfahren) mit anschließender Festphasensinterung präpariert.

Die zwei, für Vergleichsmessungen herangezogenen, Referenzkeramiken und die Hersteller-Varianten aus industrieller Produktion wurden ausschließlich über die Pulver-Feinmahlung hergestellt.

Mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurde deren Phasenbestand charakterisiert. Dabei konnte keine der La-haltigen Keramiken einphasig erhalten werden. Infolge der Präparation durch Feinmahlung fällt der kubische gegenüber dem trigonalen Anteil mit steigendem Sr-Gehalt. Durch die Herstellung über das Sol-Gel-Verfahren steigt der kubische Anteil mit steigendem Sr-Gehalt.

Bei den Ba-haltigen Materialien war es möglich, sowohl im  $O_2$ -beladenen als auch -entladenen Zustand die Stabilität der reinen kubischen Phase zu bestätigen.

Infolge des Sauerstoffausbaus in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar) konnten aufgrund der verschiedenen Zusammensetzungen der Materialien deutliche Unterschiede der Masseänderungen in Abhängigkeit der Ziel- bzw. Halte­temperatur registriert werden. Das Material mit dem stärksten Sauerstoffausbau erreicht bereits bis 650 °C nahezu die dreifache Masseverring­erung gegenüber der Keramik mit der niedrigsten  $O_2$ -Abgabe bis 1000 °C.

### **Messung des $O_2$ -Volumenstromes**

Durch die Entwicklung und den Einsatz einer, für die Messaufgabe geeigneten, kalibrierbaren  $ZrO_2$ -Sonde zur Bestimmung des Sauerstoffvolumenstromes, war es möglich, den Verlauf des Sauerstoffausbaus und -einbaus über festgelegte Temperaturprofile quantitativ verfolgen zu können. Im Gegensatz zur bisher in der Literatur verwendeten Thermogravimetrie bei der von der Masseänderung auf die  $O_2$ -Abgabe geschlossen wird, nutzt die Methode dieser Arbeit unmittelbar die Messung des Sauerstoffsignals. Die  $O_2$ -Gesamt­volumina aus den dynamischen Messungen des  $O_2$ -Volumenstromes zeigten Übereinstimmungen mit den als  $O_2$ -Ausbau gleichgesetzten Masseänderungen.

### **Vergleich des dynamischen $O_2$ -Ausbauverhaltens**

In der Arbeit sind merkliche Unterschiede des  $O_2$ -Ausbauverhaltens in Abhängigkeit der Zusammensetzung herausgearbeitet worden.

Im LSCF-System besetzen La und Sr die A-Kationenplätze. Es erhöht sich die Menge an ausbaubarem  $O_2$  mit steigendem Sr-Gehalt und die Temperatur zum Start des  $O_2$ -Ausbau sinkt. Das Verhältnis der B-Kationen (Co/Fe) verbleibt in dieser Reihe konstant mit 0,2/0,8. Im BSCF-System wurde dagegen anhand von zwei Zusammensetzungen das Co/Fe-Verhältnis von 0,8/0,2 auf 0,2/0,8 umgekehrt und die A-Kationen (Ba/Sr) bei 0,5/0,5 konstant gehalten. Es konnte belegt werden, dass mit höheren Fe-Gehalten mehr Sauerstoff im niedrigen Temperaturbereich erzeugt werden kann. Die bisherige Literatur geht davon aus, dass Co leichter seine Oxidationszustände wechselt als Fe und deshalb Co-reiche Zusammensetzungen höhere  $O_2$ -Abgaben realisieren können. Aus den Untersuchungen wird ebenfalls deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung der Redoxpaare der B-Kationen zu bestimmten Temperaturen, wie bisher allgemein angenommen nicht möglich ist.

Es wurde im Besonderen belegt, dass BSCF8020 im Vergleich zu den anderen untersuchten Materialien die niedrigste Temperatur zum Übergang von Oberflächensauerstoff- zu Volumensauerstoffabgabe benötigt. Das BSCF8020 hat mit  $185 \pm 5$  °C auch die geringste Temperatur zum Beginn der Sauerstoffabgabe aus dem Volumen. Diese liegt deutlich unter den bisher in der Literatur aufgezeigten bzw. teilweise eher abgeschätzten Temperaturen.

Zusätzlich hat es im Vergleich zu den anderen Zusammensetzungen eine  $O_2$ -Abgabe mit bis zu drei reproduzierbaren Maxima im linearen Aufheizbereich (5 K/min bis 1000 °C), was es für eine gleichmäßige Ausregelung des Sauerstoffstromes geeignet macht.

Im linearen Aufheizbereich bis 1000 °C (5 K/min) zeigen die Festbett-Schüttungen (10 g) in der Regel nur ein einziges mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum der  $O_2$ -Abgabe bei verschiedenen Temperaturen. Ein zusätzlicher Einfluss der temporären Energiebilanz (Zuführung thermischer Energie und Verbrauch dieser durch  $O_2$ -Ausbau) wird nahegelegt.

### **Bestimmung der mittleren Oxidationszahl der B-Kationen**

Über eine cerimetrische Redoxtitration konnten die mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen für alle Keramiken im oxidierten (wie präparierten) Zustand ermittelt werden ( $\geq +3,00$ ).

Nach dem Vergleich der cerimetrischen und gravimetrischen Bestimmung verringern die La-haltigen Zusammensetzungen ihren mittleren Ladungszustand der B-Kationen bei Sauerstoffabgabe (Ar, 650 °C) auf einheitlich etwa +3,15. Erst ab 1000 °C (Ar) fällt die mittlere Ladung der B-Kationen bei allen unter +3,00.

Für die beiden Referenzzusammensetzungen SM und CSMF5050 bleiben die mittleren Oxidationszahlen der B-Kationen auch bei 1000 °C in Ar merklich über +3,00.

Die Werte für das BSCF-System liegen bei allen O<sub>2</sub>-Ausbaubedingungen einheitlich deutlich unter +3,00.

Oberhalb von +3,00 werden für alle untersuchten Systeme praktisch identische Werte mit Cerimetrie und Gravimetrie gefunden, was für die Richtigkeit beider Bestimmungsverfahren spricht. Mit zunehmender Intensität der Reduktionsbedingungen prägen sich insbesondere im BSCF-System systematische Abweichungen zwischen den sich ergebenden mittleren B-Kationen-Oxidationszahlen der beiden Bestimmungsverfahren aus.

### **Vergleich des mehrzyklischen Sauerstoffaustausch-Verhaltens von drei Hersteller-Varianten des BSCF8020 mit der Umgebung**

Durch mehrzyklischen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau von drei Hersteller-Varianten des BSCF8020 wurde festgestellt, dass sich bereits beim zweiten Ausbau keine Verhaltensunterschiede zu weiteren Zyklen mehr registrieren lassen.

Beim Aufheizen in trockener Luft zum Einbau von Sauerstoff konnte eindeutig gezeigt werden, dass bis zu Temperaturen von etwa 350/400 °C Sauerstoff aufgenommen und darüber – trotz hohem O<sub>2</sub>-Angebot – wieder abgegeben wird. Dabei zeigt der O<sub>2</sub>-Volumenstrom aller Hersteller-Varianten ein vergleichbares Bild wie in Ar-Atmosphäre. Sobald die Haltetemperaturen erreicht werden, bricht der O<sub>2</sub>-Ausbau in beiden Atmosphären umgehend ein, was den Einfluss der ansteigenden Temperatur deutlich macht (Energieverbrauch für O<sub>2</sub>-Ausbau).

Beim Abkühlen der Keramiken wurde eine Sauerstoffaufnahme erwartet. Diese konnte in Ar grundsätzlich dadurch bestätigt werden, dass der messbare O<sub>2</sub>-Volumenstrom unmittelbar beim Abschalten der Heizung auf das Grundsignal zurückfällt. Dies lässt auf eine hohe O<sub>2</sub>-Affinität des Materials schließen. In Luft konnte diese Affinität anhand des Verlaufes der dynamischen Messungen eindeutig sichtbar gemacht werden. Aus der Annahme, dass sich mit sinkender Temperatur die Sauerstoffdiffusionskoeffizienten verkleinern, wurde eine monotone Verringerung des Sauerstoffeinbaus erwartet. Die Messungen spiegeln jedoch einen intensiven Beginn bei hohen Temperaturen mit einem Plateau im mittleren Temperaturbereich, welches erst zu niedrigen Temperaturen hin gegen null abfällt, wider. Dies wird auf ein komplexes Zusammenspiel zwischen Oberflächenadsorption von molekularem Sauerstoff, der Transportkinetik der Oxidionen mit sich auf- und abbauenden Gradienten in den Perowskitpartikeln und den elektronischen Be- und Entladungen des Sauerstoffs an der Partikeloberfläche (Grenzflächenreaktion) zurückgeführt. Der Grund dafür ist, dass alle genannten Parameter unmittelbar von der Temperatur abhängig sind.

## Anwendungsorientierte Eigenschaften des BSCF8020(SVT)

Die ausbaubare Menge an Sauerstoff aller Zusammensetzungen ist weitgehend von der Temperatur abhängig. Die beiden unabhängigen Methoden (Masseverringern und dynamische Bestimmung der Sauerstoffvolumenströme) korrespondieren hinsichtlich dieser Aussage.

Im Rahmen der, für den Anwendungsfall nutzbaren Partikelgrößen (0,8 bis 1,0 mm) konnte für BSCF8020(SVT) mit der dynamischen Messmethode keine Limitierung durch den Sauerstoffdiffusionskoeffizient festgestellt werden.

Durch die Erweiterung der dynamischen Messungen auf verschiedene Ziel- bzw. Haltetemperaturen wurde deutlich, dass bis 650 °C deutlich über die Hälfte (55 %) des bis 1000 °C ausbaubaren O<sub>2</sub> abgeben ist. Eine Nutzung von Temperaturen oberhalb von 650 °C für BSCF8020(SVT) wäre damit weiterhin möglich aber u. U. nicht unbedingt nötig.

Die chemische Analyse belegte, dass es mittels ICP-OES möglich ist die Kationenstöchiometrie bis auf maximal eine Kommastelle anzugeben. Damit konnte bestätigt werden, dass die für den Anwendungsfall ausgewählte Hersteller-Variante des BSCF8020(SVT) den Anforderungen entspricht.

Anhand des chemischen Reaktionsverhaltens von BSCF8020(SVT) mit verschiedenen potentiellen Reaktormaterialien (Mullitkeramik, Sinterkorund, Kieselglas, Keramik aus Magnesiumoxid) konnte belegt werden, dass es bis 650 °C im Kontakt mit allen vier verwendet werden kann. Oberhalb dieser Temperatur treten mit jedem Werkstoff spezifische Reaktionen auf, die zu Phasenneubildungen und Verringerung der Funktionalität hinsichtlich der regenerativen Sauerstoffbereitstellung führen.

Infolge der hohen Temperaturwechselbeanspruchungen konnte Kieselglas als geeignetes Reaktormaterial für den Anwendungsfall herausgefiltert werden. Ein weiterer Vorteil von Kieselglas ist seine gute Durchlässigkeit gegenüber thermischer Strahlung. Über der Bandbreite der Messungen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Perowskite stark auf Wärmestrahlung reagieren, was hauptsächlich auf deren zumeist dunkle Farbe zurückgeführt wird. Dies begünstigt die schnelle Aufheizung.

Aus Untersuchungen zur spezifischen Wärmeleitfähigkeit wurde deutlich, dass BSCF8020(SVT) eine verhältnismäßig niedrige Wärmeleitfähigkeit hat, was grundsätzlich zu dem Rückschluss führen müsste, dass es sich wenig für schnelle Temperaturwechsel eignet. Es ist bekannt, dass bereits kleine Porositäten zu drastischen Einbußen der realen Wärmeleitfähigkeit führen. In den genutzten Partikelschüttungen sind Hohlräume von fast 60 Vol.-% vorhanden. Die limitierende Größe in der Wärmeübertragung durch Wärmeleitung wäre die spezifische Wärmeleitfähigkeit des durchströmenden Gases (Ar oder trockene Luft).

Die Messungen belegten eine unmittelbare verzögerungsfreie O<sub>2</sub>-Abgabe des BSCF8020(SVT) als Reaktion auf Temperaturanhebung. Dies bestätigt die Annahme, dass die Wärmestrahlung hauptsächlich für die Temperaturerhöhung verantwortlich ist. Das BSCF8020(SVT) zeigte sich auf Grund dieser Zusammenhänge bei der regenerativen Sauerstoffbereitstellung aus Festbett-Schüttungen unproblematisch hinsichtlich der schnellen Temperaturwechsel.

### **Auslagerung des reduzierten BSCF8020(SVT) an Luft**

Durch Auslagerung von zuvor reduzierten Proben (Ar, 850 °C) in trockener Luft bei moderaten und erhöhten Temperaturen (100 bis 850 °C) konnte eine schnelle Massezunahme (O<sub>2</sub>-Einbau) innerhalb der ersten 24 h Stunden bestimmt werden. Im Gegensatz dazu zeigte sich durch Auslagerung in trockener Luft bei Raumtemperatur nahezu keine Masseerhöhung.

Am Ende der Versuchsdauer (50 d) belegen diese Versuche die bisher gefundenen Aussagen, dass bis 400 °C (ggf. bis 650 °C) noch verstärkt die Möglichkeit zum Sauerstoffeinbau vorhanden ist. Oberhalb dieser Temperaturen überwiegt der O<sub>2</sub>-Ausbau. Eine monotone Masseverringerung nach den ersten 24 h in trockener Luft trat ausschließlich bei der 850 °C-Probe auf. Dabei zeigte der Vergleich der Sauerstoffstöchiometrieänderung und der Gitterparameteränderung bis auf die 850 °C-Probe übereinstimmende Werte.

Infolge einer Langzeitauslagerung von reduziertem BSCF8020(SVT) (Ar, 850 °C) an Luft bei 60 °C wurde gezeigt, dass dieses innerhalb von 225 d seine Ausgangsmasse erreicht und bei Versuchsende (700 d) eine weitere Massezunahme bis auf +1,95 % festgestellt werden konnte. Die Massezunahme verläuft bis zum Erreichen der Ausgangsmasse mit einem monoton ansteigenden und oberhalb der Ausgangsmasse mit einem abflachenden Verlauf.

Die röntgendiffraktometrische Analyse belegte, dass sich keine Carbonate oder andere Neuphasen gebildet haben. Die Masseerhöhung ist demnach allein auf O<sub>2</sub>-Einbau zurückzuführen. Die Gitterparameter sind nicht in der Lage, diesen hohen Gehalt an Sauerstoff unmittelbar durch Verringerung der Elementarzellengröße wider zu spiegeln. Dies kann damit begründet werden, dass sich durch die niedrigen Temperaturen ganz langsam Sauerstoff – entsprechend dem thermodynamischen Bestreben – einbaut, das Gitter jedoch kinetisch an einer Strukturrelaxation gehindert wird. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der 850 °C-Probe, welche 50 d an Luft ausgelagert wurde.

### **Festbettreaktor und multizyklische Anwendungstests**

Zur Bestätigung der Annahme, dass das keramische Material für häufigen O<sub>2</sub>-Ausbau und -Einbau geeignet ist, wurde eine Versuchsanlage entwickelt, die autonom in der Lage ist, in einem multizyklischen Ablauf regenerativ Sauerstoff bereitzustellen. Dabei lag der Fokus auf der Erzeugung eines gleichmäßigen Sauerstoffgehaltes von 10000 ppmv in einem Ar-Trägergasstrom (150 ml/min).

Nach 1200 Zyklen der O<sub>2</sub>-Abgabe bzw. -Aufnahme konnte keine merkliche Verringerung der Leistungsfähigkeit der eingesetzten BSCF8020(SVT)-Partikelschüttung festgestellt werden (5 g, 0,8 bis 1,0 mm). Die keramische Schüttung konnte problemlos aus dem Rohrreaktor ausgebaut werden. Es wurde keine Partikelgrößenverringerung gemessen und die röntgendiffraktometrische Analyse erbrachte keine Veränderung des Phasenbestandes. Durch diese Messung wurde gezeigt, dass sich sowohl das Reaktormaterial sowie das BSCF8020(SVT) hervorragend für den Anwendungsfall eignen. Des Weiteren waren für die als Ziel gesetzte erzeugbare O<sub>2</sub>-Menge nur noch Temperaturen bis 450 °C nötig.

## Schlussfolgerungen

Diese Arbeit belegt, dass die Belastungen auf reversibel arbeitende keramische Materialien sehr gering ausfallen. Die regenerative Sauerstoffbereitstellung stellt damit grundsätzlich niedrigere Anforderungen an die keramischen Perowskit-Materialien zur Sauerstoff-erzeugung als die Membrantechnologie.

Das Absinken der Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen ist deutlich weniger nachteilig als bei den Membranen die vergleichbare Materialien nutzen.

Dies konnte gezeigt werden, indem mit der die O<sub>2</sub>-Entladetechnik und -Beladetechnik im Vergleich zur O<sub>2</sub>-Abtrennung durch keramische Membranen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen bereits große O<sub>2</sub>-Mengen erzeugt werden können.

Infolge der niedrigen Temperaturen bestehen keine Probleme mit Reaktionen zwischen dem sauerstoffbereitstellenden Material und den Reaktorwerkstoffen. Dadurch gestaltet sich die Einbindung und Nutzung von Festbett-Schüttungen denkbar einfach. Im Vergleich dazu sind die Anbindung und der Betrieb von dünnen keramischen Membranen in einem Reaktor deutlich aufwendiger.

Es ist weniger Peripherie und verfahrenstechnischer Aufwand zur Sauerstoffabtrennung durch reversibel arbeitende Materialien nötig als bei der kryogenen Luftzerlegung, der Druckwechseladsorption oder den Membrantechnologien.

Die regenerative Sauerstoffbereitstellung kann sowohl bei neuen als auch bestehenden Anlagen, die Sauerstoff benötigen implementiert werden. Damit ist es möglich den Transport des Sauerstoffs entfallen zu lassen.

Eine partielle Phasenumwandlung des BSCF8020 bei erhöhter Temperatur und hohem Sauerstoffangebot spielt für die regenerative Sauerstoffbereitstellung eine untergeordnete Rolle, da die nötigen Zieltemperaturen (450 ggf. bis 650 °C) zur O<sub>2</sub>-Beladung und -Entladung niedriger sind, als der Temperaturbereich in dem die Zersetzung auftreten kann (750 bis 800 °C). Des Weiteren ist die Zeitspanne (O<sub>2</sub>-Beladungsteilzyklus) in der das BSCF8020 ausreichend hohen Sauerstoffgehalten ( $p_{O_2} > 10^{-3}$  bar) ausgesetzt ist, zu kurz um diese Umwandlungen zu vollziehen. Der O<sub>2</sub>-Entladungsteilzyklus sorgt zusätzlich immer dafür, dass sich u. U. beginnende Zersetzung zurückbildet, da die kubische Phase in Richtung niedrigerer  $p_{O_2}$  stabilisiert wird.

Es konnte belegt werden, dass die elektronische Steuerung des zyklischen Sauerstoffausbaus und -einbaus beherrschbar ist. Der hohe Abtrenngrad der keramischen Materialien führt dazu, dass der Sauerstoff elektrolytisch rein zu Verfügung gestellt wird.

Grundsätzlich sind weitere Forschungen zur Steigerung der Sauerstoffmengen, die pro eingesetzter Masseinheit an Keramik gewonnen werden können, immer anzustreben, da damit u. U. der Materialeinsatz weiter gesenkt oder auch die energetischen Aufwendungen weiter reduziert werden können. Bei dem, für die multizyklischen Untersuchungen dieser Arbeit ausgewählten BSCF8020(SVT) hat die Cobalt-Komponente mit ca. 80 % den überwiegenden Kostenanteil am Sauerstoff bereitstellenden Material. BSCF-Keramiken mit höherem Eisen-Anteil sollten für multizyklische Anwendungen in Festbett-Reaktoren einer vertiefenden Charakterisierung unterzogen werden, um weitere geeignete Perowskite mit niedrigen Materialkosten zu erschließen.



## 10 Anhang

### Anhang A Tabellen mit zusätzlichen Informationen

**Tabelle 24:** Elektrodenreaktion und Standardelektrodenpotentiale verschiedener Spezies für die cerimetrische Redoxtitration

Elektrodenreaktion	Standardelektrodenpotential $E^0$ in V	Quelle
$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$	+0,771 +0,732 in 1 M $\text{HClO}_4$	[339; 340] [296]
$\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+} + e^-$	potentiell größer als $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ aber potentiell kleiner als $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$	
$\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{FeO}_4^{2-}(\text{Fe}^{6+}) + 8\text{H}^+ + 3e^-$	+2,20	[341]
$\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$	+1,610/+1,28 +1,71, +1,75, 1,82, +1,87 (1, 2, 4, 6, 8 M $\text{HClO}_4$ ) 1,70 in 1M $\text{HClO}_4$ / 1,61 in 1M $\text{HNO}_3$ /1,44 in 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	[340] [341] [342] [296] [303]
$\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$	+1,842/+1,808	[340]
	+1,93 (15 °C, 4 N $\text{HClO}_4$ )	[341]
$[\text{Co}(\text{OH})_2]^{3+} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{OH})_2]^{2+} + e^-$	+1,8 +1,92 (25 °C, 4 M $\text{HClO}_4$ )	[342] [339]
	+1,95 (25 °C, 4 M $\text{HClO}_4$ )	[339]
$\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+} + e^-$	+1,416	[339]
$\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$	+1,51 +1,5 (saures Milieu)	[341] [339]
$\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + e^-$	???	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+}) + 4\text{H}^+ + 2e^-$	+1,236 +1,23 (saures Milieu)	[340] [339]
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_4^-(\text{Mn}^{7+}) + 8\text{H}^+ + 5e^-$	+1,51 (saures Milieu)	[339–341]
$\text{MnO}_2(\text{Mn}^{4+}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_4^-(\text{Mn}^{7+}) + 4\text{H}^+ + 3e^-$	+1,695 +1,70 (saures Milieu)	[340] [339]
$\text{MnO}_4^{2-}(\text{Mn}^{6+}) \leftrightarrow \text{MnO}_4^-(\text{Mn}^{7+}) + e^-$	+0,54 +0,56 (saures Milieu)	[340] [339]
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,27	[339]
$\text{MnO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+4,27	[339]

**Tabelle 25: Sauerstoffstöchiometriewerte aus der Literatur von perowskitischen Keramiken bei Raumtemperatur (Luft) mit verschiedenen Methoden bestimmt**

Zusammensetzung	O-Stöchiometrie	Umgebungsbedingungen	Methode	Quelle
<u>LSCF6040</u> (nahe am <u>LSCF5840</u> )	3,00; 2,99; 2,95; 2,92	RT; 650; 850; 1000 °C; Luft	Jodometrie + Gravimetrie	[343]
	2,96; 2,85; 2,73; 2,68	RT; 650; 850; 1000 °C, Luft	Jodometrie + Gravimetrie	[343]
<u>LSCF4060</u> (nahe am <u>LSCF3860</u> )	2,99; 2,93; 2,86; 2,80	RT; 650; 850; 1000 °C; Luft	Jodometrie + Gravimetrie	[343]
<u>LSCF2080</u> (nahe am <u>LSCF1880</u> )	2,953-3,066 n. vollst. Zersetz. 2,942	RT; Luft; wie hergestellt RT; Luft; wie hergestellt RT; Luft; wie hergestellt	Jodometrie 4 Vol.-% H <sub>2</sub> /Ar-Zersetzung Heißgasextraktion	[280]
<u>BSCF8020</u>	2,33-2,16±0,02	600-900 °C sowie 1 atm ≥ p <sub>O2</sub> ≥ 1·10 <sup>-3</sup> atm	Neutronen-Beugung	[344]
	2,48 2,34; 2,27; 2,24	RT, Luft, wie hergestellt 650, 850, 1000 °C p <sub>O2</sub> = N <sub>2</sub> (5,0)	Neutronen-Beugung	[313]
	2,51 2,46; 2,37; 2,32; 2,27	RT, Luft, wie hergestellt 500, 700, 850, 1000 °C, p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-5</sup> bar	Cerimetrie + Gravimetrie	[292]
	2,54 2,36	RT, Luft, wie hergestellt 900 °C, Luft	Jodometrie Gravimetrie mit Jodometrie-Referenz	[316]
	2,51; 2,41; 2,36; 2,32	500, 650, 850, 1000 °C Atmosphäre -,	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Zersetzung + Gravimetrie	[247]
	2,55; 2,51 2,42	650 °C, Luft bzw., 0,003 bar 850 °C, 1·10 <sup>-4</sup> bar	3 Vol.-% H <sub>2</sub> /Ar-Zersetzung + Gravimetrie	[268]
	2,60 2,68 2,68 2,75	k.A. RT, Luft, wie hergestellt 950 °C, Luft RT, Luft, wie hergestellt	5 Vol.-% H <sub>2</sub> /Ar-Zersetzung Jodometrie 10 Vol.-% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Zersetzung Festelektrolytmessung	[345] [314] [346] [347] [348]
	2,79 2,704	RT, Luft, wie hergestellt 850 °C, Luft	5 Vol.-% H <sub>2</sub> /Ar-Zersetzung Gravimetrie + Zersetzungs- Referenz	[270]
	2,949-3,066 2,545 2,691	RT, Luft, wie hergestellt RT, Luft, wie hergestellt RT, Luft, wie hergestellt	Jodometrie 4 Vol.-% H <sub>2</sub> /Ar-Zersetzung Heißgasextraktion	[280]
<u>CSMF5050</u>	2,84 2,67/2,60	RT, Luft, wie hergestellt 1200 °C, Luft/ p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-5</sup> bar	Cerimetrie Cerimetrie + Gravimetrie	[159]
	2,78 2,76 2,78	RT, Luft, wie hergestellt RT, Luft, wie hergestellt RT, Luft, wie hergestellt	Cerimetrie Cerimetrie Cerimetrie	[277] [286] [110]
<u>SM</u>	2,99 2,99/2,57	RT, Luft, wie hergestellt/ RT, Luft, wie hergestellt	5 Vol.-% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -Zersetzung (290 °C, 350 d) Jodometrie + Gravimetrie für red. Werte	[349]
	3,00 2,96/2,89	RT, Luft, wie hergestellt 1200 °C, Luft/ p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-5</sup> bar	Cerimetrie +Gravimetrie	[159]

**Tabelle 26:** Vergleich der Masseänderungen (siehe Abbildung 47), der mittleren Oxidationszahl der B-Kationen und der Sauerstoffstöchiometrie (siehe Abbildung 48, c = Cerimetrie, g = Gravimetrie) der drei Hersteller-Varianten des BSCF8020 (< 36 µm, Feinmahlung) zwischen oxidiertem (wie präpariert) und reduziertem Zustand

Zusammen- setzung Hersteller- Variante	$\Delta m/m_0$			Mittlere Oxidationszahl der B-Kationen						O-Stöchiometrie					
				<u>BSCF8020</u>											
	BUW	TI	SVT	BUW		TI		SVT		BUW		TI		SVT	
				c	g	c	g	c	g	c	g	c	g	c	g
Oxidiert (wie präpariert)	-	-	-	+3,00		+3,24		+2,90		2,50		2,62		2,45	
Red. 650 °C	-1,35 %	-1,94 %	-1,49 %	+2,86	+2,64	+2,98	+2,72	+2,70	+2,50	2,43	2,32	2,49	2,36	2,35	2,25
Red. 850 °C	-1,69 %	-2,58 %	-2,29 %	+2,74	+2,56	+2,96	+2,56	+2,64	+2,30	2,37	2,28	2,48	2,28	2,32	2,15
Red. 1000 °C	-2,02 %	-2,99 %	-2,87 %	+2,68	+2,46	+2,72	+2,44	+2,60	+2,14	2,34	2,23	2,36	2,22	2,30	2,07

## Anhang B Röntgenpulverdiffraktogramme

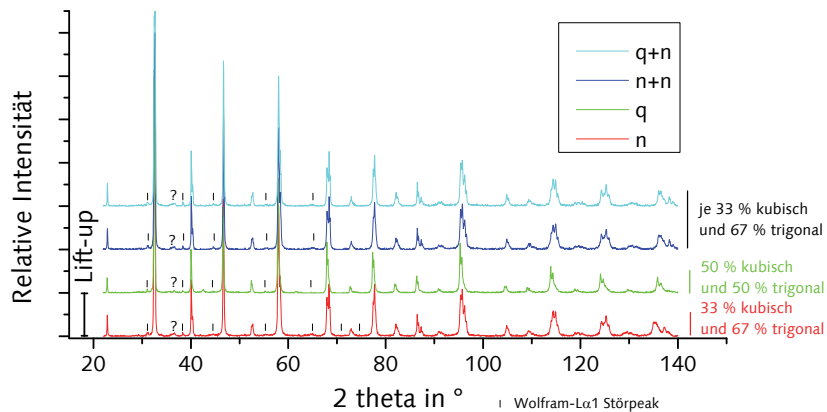


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramme von LSCF5840 hergestellt über Sol-Gel-Verfahren (n= normal abgekühlt, q = schnell abgekühlt)

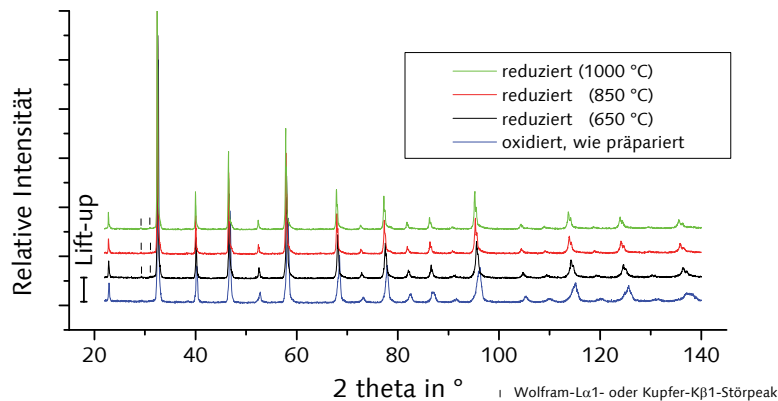


Abbildung 78: Röntgendiffraktogramme von LSCF5840 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

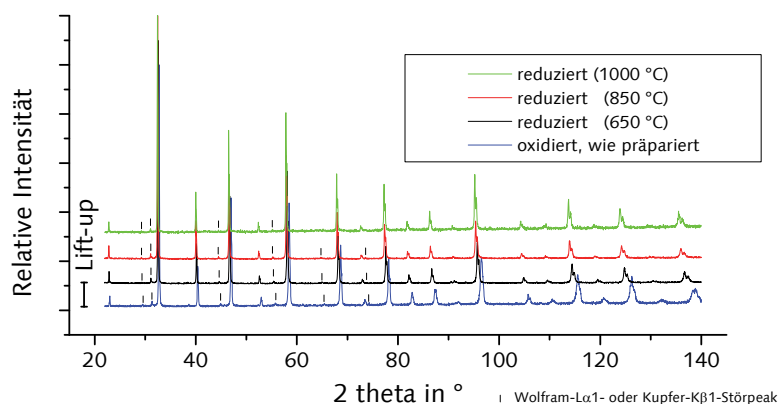
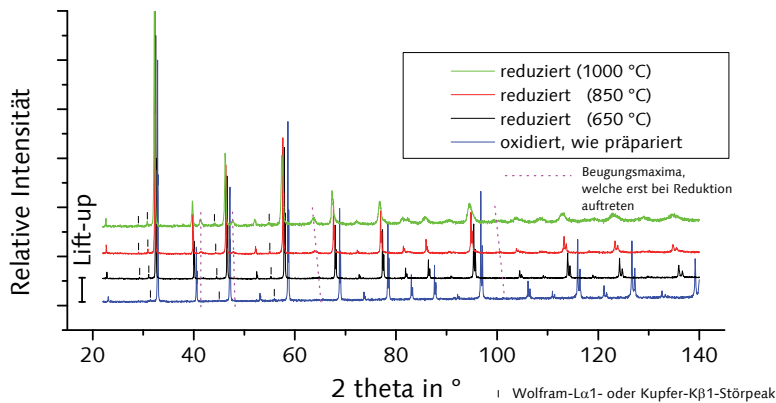
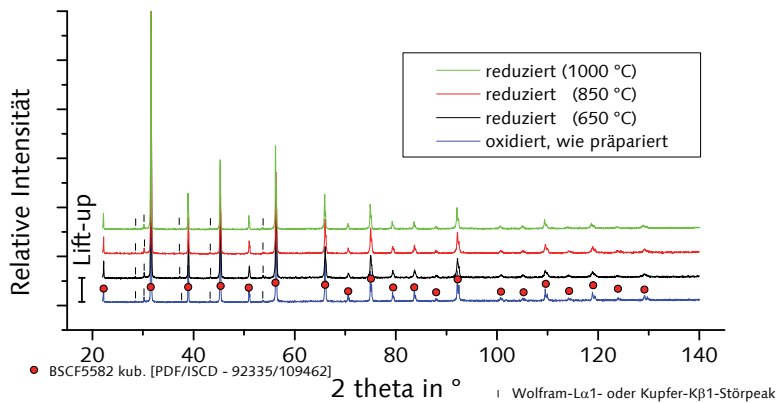


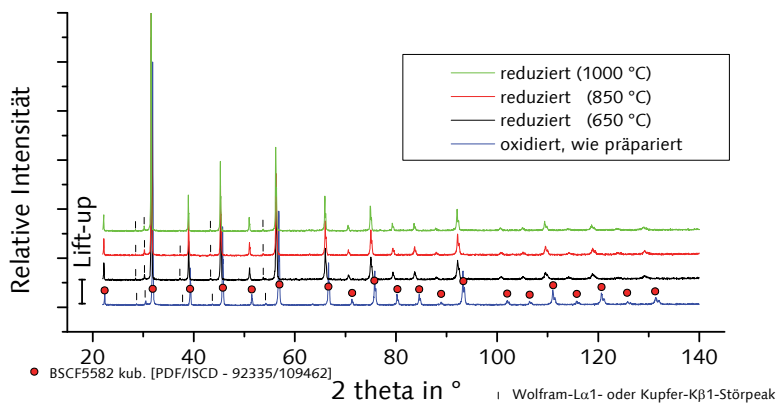
Abbildung 79: Röntgendiffraktogramme von LSCF3860 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion



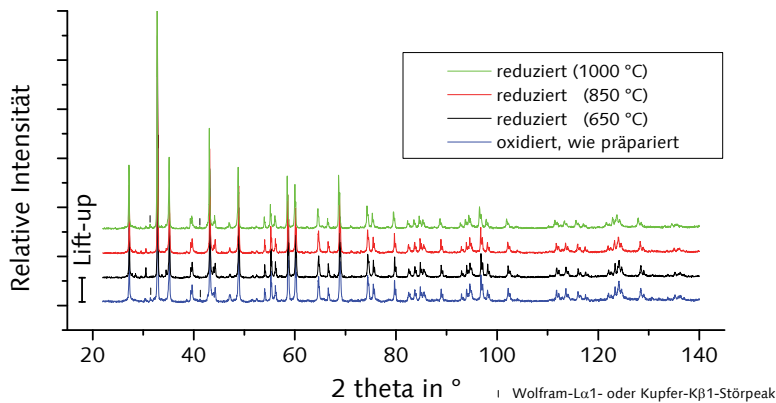
**Abbildung 80:** Röntgendiffraktogramme von LSCF1880 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion



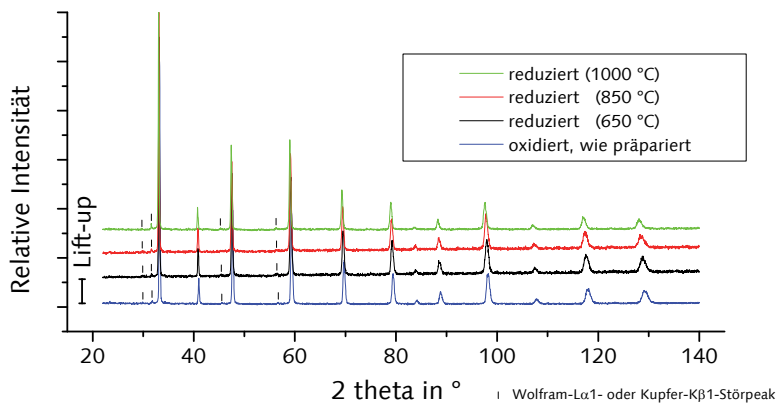
**Abbildung 81:** Röntgendiffraktogramme von BSCF5582 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion



**Abbildung 82:** Röntgendiffraktogramme von BSCE2080 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion



**Abbildung 83:** Röntgendiffraktogramme von SM (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion



**Abbildung 84:** Röntgendiffraktogramme von CSMF5050 (oxidiert, wie präpariert, Feinmahlung) und nach O<sub>2</sub>-Ausbau in Ar ( $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  bar), mit Aufheizung (5 K/min), gleicher Haltezeit (90 min) bei verschiedenen maximalen Haltetemperaturen (650, 850, 1000 °C) und Abkühlung mit natürlicher Konvektion

## Anhang C Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit

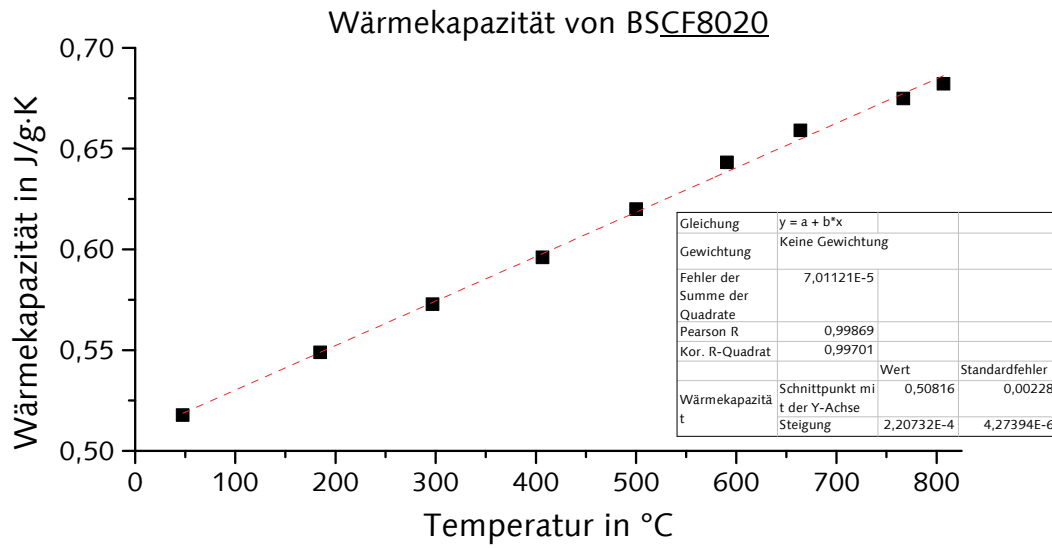


Abbildung 85: Wärmekapazität von BSCF5582 nach [328]

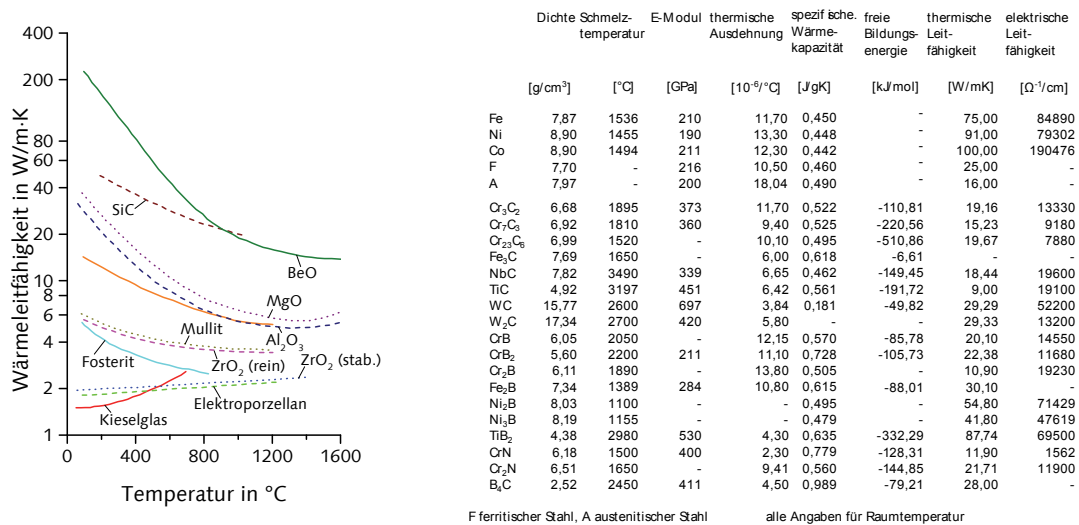


Abbildung 86: Wärmeleitfähigkeiten und weitere physikalische Kennwerte von Keramiken [350; 351]

## Anhang D Berechnungen zum Partikelaustrag infolge der Strömungsbedingungen im Reaktionsraum

Ein Fluid erleidet beim Durchströmen von Gegenständen jeglicher Form grundsätzlich einen Druckverlust, der als Maß für den Widerstand angesehen werden kann. Aus dem Ansatz von Reichelt ist es möglich diesen zu berechnen. Dabei wird explizit auf kleine Reaktor- zu Füllkörperdurchmesser-Verhältnisse eingegangen [352]. Im Allgemeinen sind die bis dahin untersuchten Verhältnisse immer deutlich größer als 10. Es war bereits Mitte der 1930er Jahre klar, dass die bisherigen Untersuchungen für kleinere Durchmesser-Verhältnisse nicht gelten [162]. Für die Versuchsanlage kann aufgrund des Innendurchmessers des Reaktors (10 mm) und der gewählten Partikelgröße (0,8 bis 1,0 mm) ein Verhältnis nahe 10 ermittelt werden und damit gelten die Grundlagen zur Berechnung von [352]. Demnach kann zur Berechnung des Druckverlustes von einer einphasig durchströmten Schüttung folgende Gleichung angesetzt werden:

$$\frac{\Delta p}{H} = \psi \cdot \frac{\rho \cdot w_K^2}{2 \cdot d_h} \quad \text{Gleichung 16}$$

In Gleichung 16 ist  $\Delta p$  der Druckverlust den ein Fluid erleidet, welches durch eine Schüttung mit der Höhe  $H$  strömt. Dabei hat das Fluid die mittlere Dichte  $\rho$  und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $w_K$ . Für die Schüttung werden als der hydraulische Durchmesser  $d_h$  und als Widerstandsbeiwert  $\psi$  eingeführt. Der Widerstandsbeiwert ist abhängig von der Reynolds-Zahl ( $Re$ ). Bei der Berechnung von Schüttungen wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass die jeweiligen Partikel der Schüttung immer Kanäle erzeugen und somit vereinfacht in einer Schüttung ein Bündel an Kanälen vorliegt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $w_K$  ist dabei abhängig von dem Hohlraum zwischen den Partikeln. Dieser wird mit  $\varepsilon$  als Lückengrad bezeichnet, welcher auf die mittlere Geschwindigkeit  $w$  im leeren Reaktor bezogen wird, wie in Gleichung 17 zu sehen ist.

$$w_K = \frac{w}{\varepsilon} \quad \text{Gleichung 17}$$

Um  $w$  berechnen zu können, kann im Falle der Versuchsanlage eine gleichmäßige mittlere Rohrströmungsgeschwindigkeit angenommen werden, da der Gasstrom ( $\dot{v}$ ) mittels MFC auf 150 ml/min konstant gehalten wird. Der aus der Keramik ausgebaute oder eingebaute  $O_2$ , ist an seinen höchsten Volumenstromwerten immer noch um den Faktor 100 kleiner als der Trägergasstrom und kann somit vernachlässigt werden. Die Wandreibung kann für das Reaktionsgefäß auf Grund der kurzen durchströmten, mit Schüttung gefüllten Reaktorlänge ( $H = 5$  cm) und des niedrigen Gesamt-Volumenstromes ebenfalls vernachlässigt werden. Als mittlerer Querschnitt des Reaktors kann durch seine Rohrgeometrie der Innendurchmesser ( $D$ ) von 10 mm angenommen werden. Daraus folgt, dass für die durchströmte Querschnittsfläche  $A_{\text{Querschnitt Reaktor}}$  die Fläche eines Kreises verwendet wird (siehe Gleichung 18).

$$w = \frac{\dot{v}}{A_{\text{Querschnitt Reaktor}}} \quad \text{Gleichung 18}$$

Aus den gegebenen Werten errechnet sich  $w$  damit zu 0,032 m/s. Zur Berechnung von  $w_K$  wird weiterhin  $\varepsilon$  benötigt. Dieses kann als Quotient der Dichteunterschiede zwischen Schütt- und Reindichte wie folgt ermittelt werden:



$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_{\text{Rein}}}$$

Gleichung 19

Dabei stellt der Quotient aus Schütt- und Reindichte den eigentlichen Füllgrad an keramischen Material dar und durch Subtraktion des errechneten Quotienten von 1 (100 % Füllung, entspricht Reindichte) wird der Lückengrad bestimmt. Durch die in Abschnitt 7.7.2 bestimmten Dichten, konnte für die verwendete Partikelfraktion 0,8 bis 1,0 mm eine Schüttdichte von  $2,15 \text{ g/cm}^3$  und für die  $\rho_{\text{Rein}} = 5,34 \text{ g/cm}^3$  bestimmt werden. Daraus ergibt sich ein entsprechender Lückengrad von 0,597.

Mit Gleichung 17 kann anschließend  $w_k$  zu  $0,053 \text{ m/s}$  berechnet werden. Es erhöht sich also die reale Strömungsgeschwindigkeit infolge der Querschnittsverringering durch die Schüttung im Reaktor. Der hydraulische Durchmesser  $d_h$  kann als freier Strömungsquerschnitt der Schüttung über  $V_s$  und  $O$  (Volumen und Oberfläche aller Partikel der Schüttung) nach Gleichung 20 berechnet werden [352].

$$d_h = 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{V_s}{O}$$

Gleichung 20

Das Schüttungsvolumen kann für die Versuchsanlage unmittelbar als Zylinder aus  $A_{\text{Querschnitt Reaktor}}$  multipliziert mit der Schüttung gefüllten Reaktorlänge ( $H = 5 \text{ cm}$ ) zu  $3,927 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  bestimmt werden. Für die gesamte Oberfläche aller Partikel der Schüttung ist es zuerst nötig den Anteil der Schüttung (aller Partikel) in  $V_s$  als Multiplikation mit  $1 - \varepsilon$  zu errechnen. Anschließend muss das Volumen eines einzelnen Partikels ( $d = 1 \text{ mm}$ ) berechnet werden. Dazu kann in erster Instanz eine Kugel angenommen werden (siehe Kapitel 3.4.)

Aus dem Quotient des Volumens aller Partikel im Reaktor und dem Volumen des Einzelpartikels kann die Anzahl aller Partikel im Reaktor angenähert werden. Durch Multiplikation mit der Oberfläche einer einzelnen Kugel mit der Anzahl aller Kugeln kann die gesamte Oberfläche aller Partikel der Schüttung ( $O$ ) ermittelt werden. Daraus ergibt sich ein hydraulischer Durchmesser  $d_h$  von  $0,00989 \text{ m}$ . Zur Berechnung des Druckabfalls ist in Gleichung 16 weiterhin die Dichte, des durch die Schüttung strömenden Mediums nötig. Diese wird über einen Potenzansatz auf die jeweilige Temperatur ( $\pm 3 \%$ ) angepasst [353]. Für Ar als Fluid wurde eine Dichte von  $1,65 \text{ kg/m}^3$  ( $298 \text{ K}$ ) ermittelt. Als letzte noch fehlende Größe zur Berechnung des Druckabfalls ist der Widerstandsbeiwert  $\psi$ , welcher sich in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl bestimmen lässt.

$$Re = \frac{1}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{w \cdot d}{\nu}$$

Gleichung 21

In Gleichung 21 wird kinematische Zähigkeit ( $\nu$ ) eingeführt, welche sich als Quotient aus der dynamischen Viskosität ( $\mu$ ) und der Fluidichte ( $\rho$ ) errechnen lässt. Für beide Größen können Werte von Müller [353] entnommen werden. Zusätzlich hat Müller [353] auch für  $\mu$  einen Potenzansatz mit passenden Exponenten gefunden, um dieses auf die Versuchstemperatur anzupassen. Dabei zeigt sich, dass  $Re$  für diesen Anwendungsfall sehr robust ist. Wird die Temperatur von  $25 \text{ °C}$  bis auf  $1000 \text{ °C}$  rechnerisch angehoben, hat  $Re$  erst eine Änderung auf der fünften Kommastelle von  $2,483719$  auf  $2,483721$ , obwohl die in  $Re$  verankerte kinematische Viskosität um den Faktor 12 steigt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Strömung innerhalb der Schüttung als weitgehend laminar angesehen werden kann, da Turbulenzen mit sinkendem  $Re$  immer schneller zerfallen. Als kritische  $Re$ -Zahl für Rohrströmungen werden im allgemeinen Zahlenwerte um 2000 angegeben, wenn als charakteristische Größen Durchmesser verwendet werden. Von Reichelt [352] wurden verschiedene Ansätze zur Berechnung von  $\psi$  aus der

Literatur gefiltert. Für die drei Möglichkeiten die in Gleichung 22 aufgeführten sind, liegt das berechnete Re immer im passenden Bereich.

$$\psi = \frac{150}{Re} + 1,75 \quad 1 < Re < 2500; \quad \psi = \frac{160}{Re} + \frac{3,1}{Re^{0,1}} \quad 2 < Re < 20000; \quad \psi = \frac{K_1}{Re} + K_2 \quad Re < 5 \quad \text{mit } K_1 = 150 \text{ und } \frac{1}{\sqrt{K_2}} = \frac{1,5}{(D/d)^2} \quad \text{Gleichung 22}$$

Aus den drei Bestimmungsmöglichkeiten konnten folgende Werte ermittelt werden; 62,14 sowie 67,25 und 61,64. Beim Vergleich der drei zeigt sich das alle relativ nah beieinander liegen. Da die dritte Berechnungsmethode für  $\psi$  den schmalsten Wertebereich von Re aufweist, wird diese als die Optimale angesehen und für die Berechnung von  $\Delta p$  in Gleichung 23 genutzt.

$$\Delta p = \psi \cdot \frac{\rho \cdot w_K^2}{2 \cdot d_h} \cdot H \quad \text{Gleichung 23}$$

Aus allen Parametern konnte ein Druckverlust von 7,3 Pa (25 °C) errechnet werden. Da die Schüttung aber zur Sauerstoffgewinnung aufgeheizt wird, verändern sich die Gasparameter. Wird die maximale Temperatur (1000 °C) der bisherigen Untersuchungen als Gastemperatur angesetzt, so verringert sich der Druckverlust auf 1,7 Pa. Bei den im Multizyklen-Versuch maximal genutzten 450 °C ist ein Druckverlust von 3,0 Pa zu erwarten. Demnach vermindert sich auch die Gefahr des Austragens von Schüttung aus dem Reaktor sowie Verstopfungserscheinungen. Bereits bei 25 °C ist der Druckverlust als sehr klein einzustufen. Die Gefahr des Materialaustrages sowie der Verstopfung kann weitgehend ausgeschlossen werden. Um dies zu verdeutlichen, wird in den nächsten Rechnung verglichen, welchen Strömungswiderstand ( $F_w$ ) eine solche verwendete Schüttung in Relation zur Strömungskraft aus dem berechneten Druckverlust hat (siehe Gleichung 24).

$$F_w = c_w \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w_K^2 \cdot O \quad \text{Gleichung 24}$$

Um den Strömungswiderstand zu berechnen, kann der Strömungswiderstandskoeffizient ( $c_w$ ) mit dem Widerstandsbeiwert ( $\psi$ ) gleich gesetzt werden.

Als entgegen wirkende Größe kann die, durch den Druckverlust entstehende Strömungskraft angenommen werden (Gleichung 25).

$$F_{st} = c_p \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w_K^2 \cdot O \quad \text{Gleichung 25}$$

Beim Gleichsetzen von  $F_w$  mit  $F_{st}$  wird deutlich, dass nur noch  $c_w = c_p$  als Bedingung übrig bleibt. Dabei stellt  $c_p$  den dimensionslosen Druckbeiwert dar (nicht die spezifische Wärmekapazität). Ist diese Bedingung erfüllt, hätte die Strömung ggf. Werte angenommen, die ausreichen würden, um die Schüttung aus dem Reaktor auszutragen. Zur Berechnung von  $c_p$  kann Gleichung 26 verwendet werden.

$$c_p = \frac{\Delta p}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot w^2} \quad \text{Gleichung 26}$$

Im angestrebten Anwendungsfall ist mit den gegebenen Parametern  $c_p$  zu 3116 berechnet. Die Bedingung  $c_w = c_p$  ist damit um den Faktor 50 überschritten. Dies bedeutet, dass sich der Strömungswiderstand der Schüttung um diesen Faktor erhöhen kann, bis Material aus dem Reaktor ausgetragen wird. Dieser Faktor zeigt keine Beeinflussung durch die Temperatur, da sowohl  $c_w$  als auch  $c_p$  konstant sind, weil sich die jeweils temperaturabhängigen Größen kompensieren. Es konnte damit gezeigt werden, dass bei den, in der Versuchsanlage gegebenen Parametern die Gefahr auf ungewollten Partikelaustrag minimal ist.

## Anhang E Sauerstoffsensor zur Bestimmung von $O_2$ -Volumenströmen

In Abbildung 87 ist die 8YSZ-Sonde zur Bestimmung von  $O_2$ -Volumenströmen, mit Umgebungsluft als Referenzatmosphäre, aufgezeigt. Dabei wurde an ein 8YSZ-Rohr (Friatec AG) mittels Platinpaste Conductrox 3804 (Ferro Corporation) sowohl auf der inneren als auch auf der äußeren Seite ein Platindraht ( $\varnothing = 0,25\text{ mm}$ ) als Elektrode bei  $1000^\circ\text{C}$  kontaktiert. Das so kontaktierte 8YSZ-Rohr wird anschließend, zur Sauerstoffmessung, durch eine Heizdrahtheizung (CerFeAl 145,  $\varnothing = 0,5\text{ mm}$ ,  $R' = 7,053\ \Omega/\text{m}$ ,  $L = 7\text{ m}$ ,  $R = 50\ \Omega$ , ca.  $1\text{ kW}$  Heizleistung) auf  $700^\circ\text{C}$  aufgeheizt und isotherm gehalten. Stabilisiertes  $ZrO_2$  hat eine geringe Wärmeleitfähigkeit von ca.  $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (siehe Anhang C, Abbildung 86). Um spannungsbedingte Zerstörung des 8YSZ-Rohrs zu vermeiden, sind maximal  $35\text{ K/min}$  als Aufheizgeschwindigkeit gewählt worden.

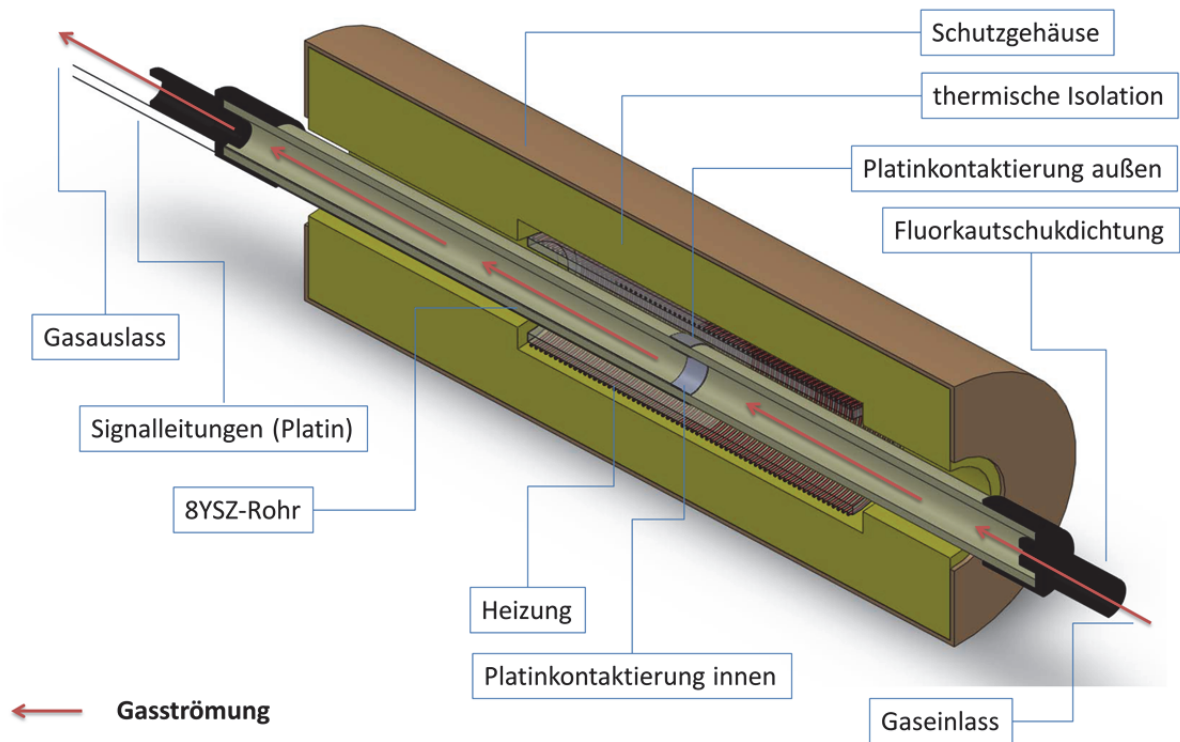


Abbildung 87: Aufbau der 8YSZ-Messsonde mit Luft als Referenzatmosphäre

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] M. WÄCHTER: *Tabellenbuch der Chemie: Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie*, 1. Aufl., Weinheim, Wiley-VCH, 2011, 350 S., ISBN: 3527329609
- [2] B. MARINCEK: *Stoff- und Wärmeumsatz metallurgischer Vorgänge*, Berlin, Heidelberg, Springer, 1964, 233 S., ISBN: 9783642948978
- [3] H. PFEIFER; W. HÖGNER; P. FREDRIKSSON; J. VON SCHEELE; R. PAUL: *Energy efficiency and decrease of CO<sub>2</sub> by oxyfuel combustion*, In: *Stahl und Eisen* 129, 2009, Nr. 8, S. 51–62
- [4] S. WEIGL: *Modellierung und experimentelle Untersuchungen zum Oxyfuel-Prozess an einer 50 kW Staubfeuerungs-Versuchsanlage*, Dissertation, Dresden, 2009, 122 S.
- [5] M. BINNEWIES: *Allgemeine und anorganische Chemie*, 1. Aufl, Heidelberg, Berlin, Spektrum, Akad. Verl., 2004, 818 S., ISBN: 9783827402080
- [6] J. EMSLEY: *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*, New ed., completely rev. and updated, Oxford (NY), Oxford University Press, 2011, 699 S., ISBN: 9780199605637
- [7] R. SURYA MURALI; T. SANKARSHANA; S. SRIDHAR: *Air Separation by Polymer-based Membrane Technology*, In: *Separation & Purification Reviews* 42, 2013, Nr. 2, S. 130–186, DOI: 10.1080/15422119.2012.686000
- [8] V. M. SCHMIDT: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung : Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Weinheim, Wiley-VCH, 2003, 688 S., ISBN: 3527299580
- [9] J. DIVISEK; J. MERGEL; H. SCHMITZ: *Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 7, 1982, Nr. 9, S. 695–701, DOI: 10.1016/0360-3199(82)90017-9
- [10] J. DIVISEK; P. MALINOWSKI; J. MERGEL; H. SCHMITZ: *Improved components for advanced alkaline water electrolysis*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 13, 1988, Nr. 3, S. 141–150, DOI: 10.1016/0360-3199(88)90014-6
- [11] J. DIVISEK; J. MERGEL; H. SCHMITZ: *Advanced water electrolysis and catalyst stability under discontinuous operation*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 15, 1990, Nr. 2, S. 105–114, DOI: 10.1016/0360-3199(90)90032-T
- [12] C. WINTER; M. FUCHS: *HYSOLAR and Solar-Wasserstoff-Bayern*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 16, 1991, Nr. 11, S. 723–734, DOI: 10.1016/0360-3199(91)90069-U
- [13] W. GRASSE: *PHOEBUS: international 30 MWe solar tower plant*, In: *Solar Energy Materials* 24, 1991, 1-4, S. 82–94, DOI: 10.1016/0165-1633(91)90050-U
- [14] C. WINTER: *Solar hydrogen, energy carrier for the future exemplified by two field programs: Hysolar and solar-wasserstoff-bayern (SWB)*, In: *Renewable Energy* 5, 1994, 1-4, S. 69–76, DOI: 10.1016/0960-1481(94)90356-5
- [15] H. BARTHEL; H. G. GROEHN; J. MERGEL; W. WESTERHAUSEN: *Elektrolyseur, bei dem keine stillstandsbedingten Leistungsverluste auftreten*, 1999, DE19637656C2
- [16] H. ABAOUD: *The German-Saudi HYSOLAR program*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 1998, Nr. 6, S. 445–449, DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00089-X
- [17] H. BARTHEL: *Phoebus-Jülich: An autonomous energy supply system comprising photovoltaics, electrolytic hydrogen, fuel cell*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 1998, Nr. 4, S. 295–301, DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00055-4
- [18] C. MEURER; H. BARTHEL; W. A. BROCKE; B. EMONTS; H. G. GROEHN: *PHOEBUS—an autonomous supply system with renewable energy: six years of operational experience and advanced concepts*, In: *Solar Energy* 67, 1999, 1-3, S. 131–138, DOI: 10.1016/S0038-092X(00)00043-8
- [19] J. LÖFFLER; R. SCHICKE: *Elektrolyseur und Elektrolyseur-Anordnung*, 2015, DE102011053142B4
- [20] W. HABERMANN; P. D. HAMMES; P. D. THOMA: *Verfahren zur Herstellung von zur Reduktion von Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Verbindungen geeigneten Elektroden*, 1990, EP0172503B1

- [21] J. SUNTIVICH; K. J. MAY; H. A. GASTEIGER; J. B. GOODENOUGH; Y. SHAO-HORN: ***A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles***, In: *Science* 334, 2011, Nr. 6061, S. 1383–1385, DOI: 10.1126/science.1212858
- [22] S. IHARA: ***Direct thermal decomposition of water***, In: *Solar-Hydrogen Energy Systems*, 1979, S. 59–79, DOI: 10.1016/B978-0-08-022713-9.50010-0
- [23] S. BAYKARA: ***Experimental solar water thermolysis***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 2004, Nr. 14, S. 1459–1469, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.011
- [24] S. BAYKARA: ***Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 2004, Nr. 14, S. 1451–1458, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.014
- [25] E. BILGEN; M. DUCARROIR; M. FOEX; F. SIBIEUDE; F. TROMBE: ***Use of solar energy for direct and two-step water decomposition cycles***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2, 1977, Nr. 3, S. 251–257, DOI: 10.1016/0360-3199(77)90021-0
- [26] J. H. NORMAN; J. L. RUSSELL; T. JOHN; K. H. MCCORKLE; T. S. ROEMER; R. SHARP: ***Process for the thermochemical production of hydrogen***, 1978, US4089940
- [27] J. H. NORMAN; K. MYSELS; R. SHARP; D. WILLIAMSON: ***Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 7, 1982, Nr. 7, S. 545–556, DOI: 10.1016/0360-3199(82)90035-0
- [28] J. H. NORMAN; G. E. BESENBRUCH; L. C. BROWN; D. R. O'KEEFE; C. L. ALLEN: ***Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations, and process engineering. Final report***, 1982, 298 S., DOI: 10.2172/5063416
- [29] H. ENGELS; K. KNOCH; M. ROTH: ***Direct dissociation of hydrogen iodide—An alternative to the General Atomic proposal***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 12, 1987, Nr. 10, S. 675–678, DOI: 10.1016/0360-3199(87)90129-7
- [30] A. DUIGOU; J. BORGARD; B. LAROUSSE; D. DOIZI; R. ALLEN; B. EWAN; G. HPRIESTMAN; R. ELDER; R. DEVONSHIRE; V. RAMOS: ***HYTHEC: An EC funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies***, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2007, 10-11, S. 1516–1529, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.047
- [31] M. ROEB; N. MONNERIE; A. HOUAIIA; D. THOMEY; C. SATTLER: ***Solar Thermal Water Splitting***, S. 63–86, DOI: 10.1016/B978-0-444-56352-1.00004-0
- [32] H. HAUSEN; H. LINDE: ***Tieftemperaturtechnik***, Berlin, Heidelberg, Springer, 1985, ISBN: 9783662105542, DOI: 10.1007/978-3-662-10553-5
- [33] J. FALBE; H. RÖMPP: ***Römp-Lexikon Chemie A - Z***, 10. Aufl., Version 1.1 - 2.0, Stuttgart, Thieme, 1996-1999, 1 CD-ROM, ISBN: 9783131078407
- [34] B. LOHRENGEL: ***Einführung in die thermischen Trennverfahren***, München, Oldenbourg Verlag, 2007, 426 S., ISBN: 9783486598704, DOI: 10.1524/9783486598704
- [35] K. KRISHNAMURTHY; D. ACHARYA; F. FITCH: ***Pilot-Scale Demonstration of a Novel, Low-Cost Oxygen Supply Process and its Integration with Oxy-Fuel Coal-Fired Boilers***, 2008, 206 S., DOI: 10.2172/966357
- [36] L. ZHENG: ***Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture***, Oxford (NY), Woodhead Publ., 2011, 374 S., ISBN: 9780857090980
- [37] R. KRIEGL: ***Fraunhofer IKTS Jahresbericht 2013/14***, 160 S. (76-77).
- [38] K. C. KHULBE; C. Y. FENG; T. MATSUURA: ***Synthetic polymeric membranes: Characterization by atomic force microscopy***, Berlin, Springer, 2008, 197 S., ISBN: 9783540739944
- [39] DIN 53380: ***Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit***, 1998-2014
- [40] ASTM-D-1434-82: ***Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting***, 2009, 13 S.

- [41] E. B. PAPAS: *The significance of oxygen during contact lens wear*, In: *Contact Lens & Anterior Eye* 37, 2014, Nr. 6, S. 394–404, DOI: 10.1016/j.clae.2014.07.012
- [42] J. POZUELO; V. COMPAÑ; J. M. GONZÁLEZ-MÉIJOME; M. GONZÁLEZ; S. MOLLÁ: *Oxygen and ionic transport in hydrogel and silicone-hydrogel contact lens materials: An experimental and theoretical study*, In: *Journal of Membrane Science* 452, 2014, S. 62–72, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.010
- [43] S. CHITRATTHA; T. PHAECHAMUD: *Oxygen transmission of modified natural rubber, poly (lactic acid) and chitosan porous structures for wound dressing*, In: *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 11, 2016, Nr. 1, S. 168–169, DOI: 10.1016/j.ajps.2015.11.064
- [44] E. R. HENSEMA: *Polymeric Gas Separation Membranes*, In: *Advanced Materials* 6, 1994, Nr. 4, S. 269–279, DOI: 10.1002/adma.19940060403
- [45] L. M. ROBESON: *Polymeric Membranes for Gas Separation*, In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, S. 7629–7632, DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01364-4
- [46] L. M. ROBESON: *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 62, 1991, Nr. 2, S. 165–185, DOI: 10.1016/0376-7388(91)80060-J
- [47] C. GUIZARD; A. BAC; M. BARBOIU; N. HOVNANIAN: *Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties*, In: *Separation and Purification Technology* 25, 2001, 1-3, S. 167–180, DOI: 10.1016/S1383-5866(01)00101-0
- [48] R. W. BAKER: *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*, In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 2002, Nr. 6, S. 1393–1411, DOI: 10.1021/ie0108088
- [49] L. M. ROBESON: *The upper bound revisited*, In: *Journal of Membrane Science* 320, 2008, 1-2, S. 390–400, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.030
- [50] D. T. COKER; R. PRABHAKAR; B. D. FREEMAN: *Tools for teaching gas separation using polymers*, In: *Chemical Engineering Education* 37, 2003, 1 Spec. Iss., S. 60–67
- [51] A. F. ISMAIL; K. CHANDRA KHULBE; T. MATSUURA: *Gas Separation Membranes*, Cham, Springer International Publishing, 2015, 340 S., ISBN: 9783319010946, DOI: 10.1007/978-3-319-01095-3
- [52] Y. TANAKA: *Ion exchange membranes: Fundamentals and applications*, Second edition, 529 S., ISBN: 9780444663214
- [53] E. TSUCHIDA; H. NISHIDE; H. KAWAKAMI; Y. SASAME: *Poröse Membranen für die Sauerstofftrennung*, 1997, EP0475053B1
- [54] M. NOACK; P. KÖLSCH; R. SCHÄFER; P. TOUSSAINT; J. CARO: *Molekularsieb-Membranen für industrielle Anwendungen – Probleme, Fortschritte, Lösungen*, In: *Chemie Ingenieur Technik* 73, 2001, Nr. 8, S. 958–967, DOI: 10.1002/1522-2640(200108)73:8<958::AID-CITE958>3.0.CO;2-X
- [55] J. WAGENHÖFER: *Mikro- und mesoporöse Silicate als Wirkstoffspeichersysteme*, Dissertation, Würzburg, 2013, 131 S.
- [56] J. V. D. BERGH; W. ZHU; J. GASCON; J. A. MOULIJN; F. KAPTEIJN: *Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane*, In: *Journal of Membrane Science* 316, 2008, 1-2, S. 35–45, DOI: 10.1016/j.memsci.2007.12.051
- [57] T. TOMITA; K. NAKAYAMA; H. SAKAI: *Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane*, In: *Microporous and Mesoporous Materials* 68, 2004, 1-3, S. 71–75, DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.11.016
- [58] R. SURYA MURALI; A. F. ISMAIL; M. A. RAHMAN; S. SRIDHAR: *Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations*, In: *Separation and Purification Technology* 129, 2014, S. 1–8, DOI: 10.1016/j.seppur.2014.03.017
- [59] J. CARO; T. SCHIESTEL; S. WERTH; H. WANG; M. NOACK: *Can inorganic membranes compete with organic ones? Perovskite hollow fibres for O<sub>2</sub>-separation and supported H<sub>2</sub>-selective zeolite membranes*, In: *Desalination* 199, 2006, 1-3, S. 365–367, DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.214
- [60] Y. LI; T.-S. CHUNG: *Exploratory development of dual-layer carbon-zeolite nanocomposite hollow fiber membranes with high performance for oxygen enrichment and natural gas separation*, In: *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 2008, 1-3, S. 315–324, DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.11.038

- [61] N. KOSINOV; J. GASCON; F. KAPTEIJN; E. J. HENSEN: *Recent developments in zeolite membranes for gas separation*, In: *Journal of Membrane Science* 499, 2016, S. 65–79, DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.049
- [62] H. P. HSIEH: *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier, 1996, ISBN: 9780444816771
- [63] M. S. CHEN: *Oxygen extraction from externally fired gas turbines*, 1991, US5035727
- [64] M. F. CAROLAN; P. N. DYER; S. M. FINE; A. MAKITKA; R. E. RICHARDS; L. E. SCHAFER: *Method for manufacturing inorganic membranes by organometallic chemical vapor infiltration*, 1994, US5332597
- [65] R. E. RICHARDS; R. L. IAMPIETRO; P. N. DYER: *Method for manufacturing inorganic membranes by organometallic chemical vapor deposition*, 1994, US5360635
- [66] R. E. RICHARDS; R. L. IAMPIETRO; P. N. DYER: *Method for manufacturing inorganic membranes by organometallic chemical vapor deposition*, 1995, US5439706
- [67] M. F. CAROLAN; P. N. DYER; S. A. MOTIKA; P. B. ALBA: *Compositions capable of operating under high carbon dioxide partial pressures for use in solid-state oxygen producing devices*, 1998, US5712220
- [68] M. F. CAROLAN; P. N. DYER; S. A. MOTIKA: *Compositions capable of operating under high oxygen partial pressures for use in solid-state oxygen producing devices*, 1998, US5817597
- [69] M. F. CAROLAN; P. N. DYER; S. A. MOTIKA; P. B. ALBA: *Fluid separation devices capable of operating under high carbon dioxide partial pressures which utilize creep-resistant solid-state membranes formed from a mixed conducting multicomponent metallic oxide*, 2000, US6056807
- [70] M. F. CAROLAN; P. N. DYER; E. MINFORD; T. F. BARTON; D. R. PETERSON; A. F. SAMMELLS; D. L. BUTT; R. A. CUTLER; D. M. TAYLOR: *Development of the High Pressure ITM Syngas Process* 136, S. 39–44, DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80277-9
- [71] P. N. DYER; M. F. CAROLAN; D. BUTT; R. VAN DOORN; R. A. CUTLER: *Mixed conducting membranes for syngas production*, 2002, US6492290
- [72] C. M. CHEN; D. L. BENNETT; M. F. CAROLAN; E. P. FOSTER; W. L. SCHINSKI; D. M. TAYLOR: *ITM Syngas ceramic membrane technology for synthesis gas production* 147, S. 55–60, DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80027-2
- [73] C. MILLER; M. F. CAROLAN; C. CHEN; E. MINFORD; W. WALDRON; J. STEPPAN: *ITM Ceramic Membrane Technology to Produce Synthesis Gas*, S. 335–343, DOI: 10.1149/1.2215567
- [74] D. P. BUTT; R. A. CUTLER; S. W. RYNDERS; M. F. CAROLAN: *Method of forming a joint*, 2006, US7094301
- [75] M. F. CAROLAN; C. CHEN; J. CHEN; C. MILLER; E. MINFORD; W. WALDRON: *ITM Ceramic Membrane Technology to Produce Synthesis Gas*, In: *ECS Transactions* 13, 2008, Nr. 26, S. 319–325, DOI: 10.1149/1.3050403
- [76] J. REPASKY; W. WALDRON; C. MILLER; M. F. CAROLAN; D. STUDER; C. LOWE; K. GERDES; J. SMIT: *ITM syngas: Ceramic membrane technology for lower cost conversion of natural gas*, In: *10AICHE - 2010 AIChE Spring Meeting and 6th Global Congress on Process Safety*, 2010
- [77] S. H. LEE; V. R. MANGA; M. F. CAROLAN; Z.-K. LIU: *Defect Chemistry and Phase Equilibria of (La<sub>1-x</sub>Cax)FeO<sub>3-δ</sub> Thermodynamic Modeling*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 160, 2013, Nr. 10, 1103–1108, DOI: 10.1149/2.105309jes
- [78] H.-T. LIN; Y. KATOH; A. VOMIERO; S. KIRIHARA; S. WIDJAJA: *Ceramic Materials for Energy Applications III*, Hoboken (NJ), John Wiley & Sons Inc., 2013, ISBN: 9781118807934, DOI: 10.1002/9781118807934
- [79] C. A. LEWINSOHN; J. CHEN; D. M. TAYLOR; P. A. ARMSTRONG; L. L. ANDERSON; M. F. CAROLAN: *Ceramic Gas-Separation Membranes for Advanced Energy Applications*, S. 15–23, DOI: 10.1002/9781118807934.ch2
- [80] C. F. MILLER; J. CHEN; M. F. CAROLAN; E. P. FOSTER: *Advances in ion transport membrane technology for Syngas production*, In: *Catalysis Today* 228, 2014, S. 152–157, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.012
- [81] L. L. ANDERSON; P. A. ARMSTRONG; R. R. BROEKHUIS; M. F. CAROLAN; J. CHEN; M. D. HUTCHEON; C. A. LEWINSOHN; C. F. MILLER; J. M. REPASKY; D. M. TAYLOR; C. M. WOODS: *Advances in ion transport membrane technology for oxygen and syngas production*, In: *Solid State Ionics*, 2015, DOI: 10.1016/j.ssi.2015.11.010
- [82] A. V. VIRKAR; C. F. GOTTSMANN; R. PRASAD; A. VAN HASSEL: *Method of separating oxygen with the use of composite ceramic membranes*, 2002, US6368383

- [83] N. R. KESKAR; R. PRASAD; C. F. GOTTSMANN: *Solid electrolyte ionic conductor oxygen production with power generation*, 1999, US5954859
- [84] C. F. GOTTSMANN; R. PRASAD; N. R. KESKAR; J. B. WULF: *Thermally powered oxygen/nitrogen plant incorporating an oxygen selective ion transport membrane*, 2000, US6139604
- [85] D. P. BONAQUIST; J. F. BILLINGHAM; J. M. SCHWARTZ; R. PRASAD: *Gas separation process using ceramic membrane and regenerators*, 2002, US6406518
- [86] J. C. CHEN; V. M. STAWISUCK; R. PRASAD: *Cold isopressing method*, 2003, US6524421
- [87] M. M. SHAH; A. JAMAL; R. F. DRNEVICH; A. VAN HASSEL; G. M. CHRISTIE; H. KOBAYASHI; L. E. BOOL: *Electrical power generation method*, 2010, US7856829
- [88] S. M. KELLY; G. M. CHRISTIE; L. J. ROSEN; C. ROBINSON; J. R. WILSON; J. E. GONZALEZ; U. R. DORASWAMI: *Ceramic oxygen transport membrane array reactor and reforming method*, 2015, WO2015054219A2
- [89] H. STADLER; F. BEGGE; M. HABERMEHL; B. PERSIGEL; R. KNEER; M. MODIGELL; P. JESCHKE: *Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes*, In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 2011, Nr. 1, S. 7–15, DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.03.004
- [90] S. ENGELS; T. MARKUS; M. MODIGELL; L. SINGHEISER: *Oxygen permeation and stability investigations on MIEC membrane materials under operating conditions for power plant processes*, In: *Journal of Membrane Science* 370, 2011, 1-2, S. 58–69, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.12.021
- [91] J. DAVISON: *Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>*, In: *Energy* 32, 2007, Nr. 7, S. 1163–1176, DOI: 10.1016/j.energy.2006.07.039
- [92] M. MODIGELL; S. ENGELS; F. BEGGE: *Entwicklung einer hocheffizienten Luftzerlegung auf Basis von Perowskitmembranen*, In: *Chemie Ingenieur Technik* 79, 2007, Nr. 9, S. 1323–1324, DOI: 10.1002/cite.200750185
- [93] S. ENGELS; F. BEGGE; M. MODIGELL; H. STADLER: *Simulation of a membrane unit for oxyfuel power plants under consideration of realistic BSCF membrane properties*, In: *Journal of Membrane Science* 359, 2010, 1-2, S. 93–101, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.01.048
- [94] L. ZHAO; E. RIENSCH; L. BLUM; D. STOLTEN: *Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses*, In: *Journal of Membrane Science* 359, 2010, 1-2, S. 160–172, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.02.003
- [95] F. SCHULZE-KÜPPERS: *Entwicklung geträgerter Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> Sauerstoff-Permeationsmembranen*, Dissertation, Jülich, 2012, 119 S., ISBN: 9783893367528
- [96] M. CZYPEREK; P. ZAPP; H. J. M. BOUWMEESTER; M. MODIGELL; K. EBERT; I. VOIGT; W. A. MEULENBERG; L. SINGHEISER; D. STÖVER: *Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN*, In: *Journal of Membrane Science* 359, 2010, 1-2, S. 149–159, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.04.012
- [97] R. KRIEGL: *Membrantrennverfahren und Membrananlage zur energieeffizienten Erzeugung von Sauerstoff*, 2015, DE102013107610A1
- [98] R. KRIEGL: *Membrane separation process and membrane plant for energy-efficient production of oxygen*, 2015, WO002015007272A1
- [99] J. SUNARSO; S. BAUMANN; J. M. SERRA; W. A. MEULENBERG; S. LIU; Y. S. LIN; Diniz da Costa, J.C.: *Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation*, In: *Journal of Membrane Science* 320, 2008, 1-2, S. 13–41, DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.074
- [100] H. J. M. BOUWMEESTER: *Dense ceramic membranes for methane conversion*, In: *Catalysis Today* 82, 2003, 1-4, S. 141–150, DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00222-0
- [101] S. BAUMANN; J. M. SERRA; M. P. LOBERA; S. ESCOLÁSTICO; F. SCHULZE-KÜPPERS; W. A. MEULENBERG: *Ultrahigh oxygen permeation flux through supported Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 377, 2011, 1-2, S. 198–205, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.050
- [102] B. X. HUANG; J. MALZBENDER: *The effect of an oxygen partial pressure gradient on the mechanical behavior of perovskite membrane materials*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, Nr. 7, S. 1777–1782, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.017



- [103] B. RUTKOWSKI; J. MALZBENDER; R. W. STEINBRECH; T. BECK; H. J. M. BOUWMEESTER: *Influence of thermal history on the cubic-to-hexagonal phase transformation and creep behaviour of Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramics*, In: *Journal of Membrane Science* 381, 2011, 1-2, S. 221–225, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.07.036
- [104] M. LIPÍŃSKA-CHWAŁEK; G. PEĆANAC; J. MALZBENDER: *Creep behaviour of membrane and substrate materials for oxygen separation units*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2013, Nr. 10, S. 1841–1848, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.007
- [105] Z. QINGSHAN; J. TONGAN; W. YONG: *Thermal expansion behavior and chemical compatibility of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3-δ</sub> with 8YSZ and 20GDC*, In: *Solid State Ionics* 177, 2006, 13-14, S. 1199–1204, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.04.029
- [106] A. YAREMCHENKO; V. KHARTON; M. AVDEEV; A. SHAULA; F. MARQUES: *Oxygen permeability, thermal expansion and stability of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites*, In: *Solid State Ionics* 178, 2007, 19-20, S. 1205–1217, DOI: 10.1016/j.ssi.2007.05.016
- [107] Y. HIRATA: *Theoretical analyses of thermal shock and thermal expansion coefficients of metals and ceramics*, In: *Ceramics International* 41, 2015, Nr. 1, S. 1145–1153, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.042
- [108] C. PARK; A. JACOBSON: *Thermal and chemical expansion properties of La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3-x</sub>*, In: *Solid State Ionics* 176, 2005, 35-36, S. 2671–2676, DOI: 10.1016/j.ssi.2005.08.003
- [109] H. LEIN; K. WIİK; T. GRANDE: *Thermal and chemical expansion of mixed conducting La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>1-x</sub>CoxO<sub>3-δ</sub> materials*, In: *Solid State Ionics* 177, 2006, 19-25, S. 1795–1798, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.02.033
- [110] M. SCHULZ: *Charakterisierung und Modellierung des Material- und Bauteilverhaltens keramischer Membranen für die Sauerstoffbereitstellung des Systems Sr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3-δ</sub> unter Einbeziehung von Gas-Festkörper-Wechselwirkung*, Dissertation, Weimar, 2011, 142 S., ISBN: 9783839602454
- [111] M. HEIDENREICH; C. KAPS; A. SIMON; F. SCHULZE-KÜPPERS; S. BAUMANN: *Expansion behaviour of (Gd, Pr)-substituted CeO<sub>2</sub> in dependence on temperature and oxygen partial pressure*, In: *Solid State Ionics* 283, 2015, S. 56–67, DOI: 10.1016/j.ssi.2015.11.001
- [112] E. B. VÁRHEGYI; J. GERBLINGER; F. RE' TI; I. V. PERCEL; H. MEIXNER: *Study of the behaviour of CeO<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub>-containing environment*, In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 25, 1995, 1-3, S. 631–635, DOI: 10.1016/0925-4005(95)85139-9
- [113] M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS; T. ZHU; Y. LI: *Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO<sub>2</sub>-laden gas streams*, In: *Catalysis Today* 62, 2000, 2-3, S. 145–158, DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00416-8
- [114] A. WAINDICH; A. MÖBIUS; M. MÜLLER: *Corrosion of Ba<sub>1-x</sub>SrxCo<sub>1-y</sub>FeyO<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions*, In: *Journal of Membrane Science* 337, 2009, 1-2, S. 182–187, DOI: 10.1016/j.memsci.2009.03.041
- [115] Q. ZHEN; Q. YUN; H. WANG; C. DING; W. DING; X. LU: *Investigation of chemical stability and oxygen permeability of perovskite-type Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramic membranes*, In: *Solid State Ionics* 189, 2011, Nr. 1, S. 50–55, DOI: 10.1016/j.ssi.2010.11.031
- [116] F. WANG; K. YAMAJI; D.-H. CHO; T. SHIMONOSONO; H. KISHIMOTO; M. E. BRITO; T. HORITA; H. YOKOKAWA: *Effect of strontium concentration on sulfur poisoning of LSCF cathodes*, In: *Solid State Ionics* 225, 2012, S. 157–160, DOI: 10.1016/j.ssi.2012.05.026
- [117] U. PIPPARDT; J. BÖER; C. BOLLERT; A. HOFFMANN; M. HEIDENREICH; R. KRIEGEL; M. SCHULZ; A. SIMON: *Performance and stability of mixed conducting composite membranes based on substituted ceria*, In: *Journal of Ceramic Science and Technology* 5, 2014, Nr. 4, S. 309–316, DOI: 10.4416/JCST2014-00014
- [118] P. FENNELL; B. ANTHONY: *Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture*, Woodhead Publ., 446 S., ISBN: 9780857092434
- [119] J. ADÁNEZ; F. GARCÍA-LABIANO; L. F. D. DIEGO; P. GAYÁN; A. ABAD; J. CELAYA: *Development of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion*, 2005, DOI: 10.1016/B978-008044570-0/50120-3
- [120] H. J. RICHTER; K. F. KNOCH: *Reversibility of Combustion Processes*, 1983, DOI: 10.1021/bk-1983-0235.ch003

- [121] M. ISHIDA; D. ZHENG; T. AKEHATA: *Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis*, In: *Energy* 12, 1987, Nr. 2, S. 147–154, DOI: 10.1016/0360-5442(87)90119-8
- [122] M. ISHIDA; H. JIN: *A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics*, In: *J. Chem. Eng. Japan* 27, 1994, Nr. 3, S. 296–301, DOI: 10.1252/jcej.27.296
- [123] H. RYU; D. BAE; G. JIN: *Carbon Deposition Characteristics of NiO Based Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor*, 2003, DOI: 10.1016/B978-008044276-1/50028-3
- [124] T. MATTISSON; A. LYNKFELT; P. CHO: *The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO<sub>2</sub>*, In: *Fuel* 80, 2001, Nr. 13, S. 1953–1962, DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00051-5
- [125] M. M. HOSSAIN; K. E. SEDOR; H. I. de LASA: *oxygen carrier for fluidized bed chemical-looping combustion: Desorption kinetics and metal-support interaction*, In: *Chemical Engineering Science* 62, 2007, 18–20, S. 5464–5472, DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.066
- [126] L. F. D. DIEGO; F. GARCÍA-LABIANO; J. ADÁNEZ; P. GAYÁN; A. ABAD; B. M. CORBELLA; J. MARÍA PALACIOS: *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*, In: *Fuel* 83, 2004, Nr. 13, S. 1749–1757, DOI: 10.1016/j.fuel.2004.03.003
- [127] Q. ZAFAR; A. ABAD; T. MATTISSON; B. GEVERT; M. STRAND: *Reduction and oxidation kinetics of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg–ZrO<sub>2</sub> oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*, In: *Chemical Engineering Science* 62, 2007, Nr. 23, S. 6556–6567, DOI: 10.1016/j.ces.2007.07.011
- [128] T. MATTISSON; H. LEION; A. LYNKFELT: *Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO<sub>2</sub> with petroleum coke*, In: *Fuel* 88, 2009, Nr. 4, S. 683–690, DOI: 10.1016/j.fuel.2008.09.016
- [129] J. WANG; E. J. ANTHONY: *Clean combustion of solid fuels*, In: *Applied Energy* 85, 2008, 2–3, S. 73–79, DOI: 10.1016/j.apenergy.2007.07.002
- [130] Q. SONG; R. XIAO; Z. DENG; W. ZHENG; L. SHEN; J. XIAO: *Multicycle Study on Chemical-Looping Combustion of Simulated Coal Gas with a CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in a Fluidized Bed Reactor*, In: *Energy & Fuels* 22, 2008, Nr. 6, S. 3661–3672, DOI: 10.1021/ef800275a
- [131] L. NALBANDIAN; A. EVDU; V. ZASPALIS: *La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MyFe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, Nr. 11, S. 6657–6670, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.146
- [132] A. LAMBERT; P. BRIAULT; E. COMTE: *Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion*, In: *Energy Procedia* 4, 2011, S. 318–323, DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.057
- [133] T. MATTISSON; J. ADÁNEZ; K. MAYER; F. SNIJKERS; G. WILLIAMS; E. WESKER; O. BERTSCH; A. LYNKFELT: *Innovative Oxygen Carriers Uplifting Chemical-looping Combustion*, In: *Energy Procedia* 63, 2014, S. 113–130, DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.012
- [134] L. F. D. DIEGO; F. GARCÍA-LABIANO; P. GAYÁN; J. CELAYA; J. M. PALACIOS; J. ADÁNEZ: *Operation of a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor during 200h with a CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier*, In: *Fuel* 86, 2007, 7–8, S. 1036–1045, DOI: 10.1016/j.fuel.2006.10.004
- [135] M. ISHIDA; H. JIN: *A Novel Chemical-Looping Combustor without NO<sub>x</sub> Formation*, In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, 1996, Nr. 7, S. 2469–2472, DOI: 10.1021/ie950680s
- [136] E. R. GILLILAND; W. K. LEWIS: *Production of pure carbon dioxide*, 1954, US2665972
- [137] H. LEION; T. MATTISSON; A. LYNKFELT: *The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion*, In: *Fuel* 86, 2007, 12–13, S. 1947–1958, DOI: 10.1016/j.fuel.2006.11.037
- [138] N. BERGUERAND; A. LYNKFELT: *Design and operation of a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal*, In: *Fuel* 87, 2008, Nr. 12, S. 2713–2726, DOI: 10.1016/j.fuel.2008.03.008
- [139] N. BERGUERAND; A. LYNKFELT: *Operation in a 10 kW<sub>th</sub> chemical-looping combustor for solid fuel - Testing with a Mexican petroleum coke*, In: *Energy Procedia* 1, 2009, Nr. 1, S. 407–414, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.055
- [140] A. LYNKFELT; T. MATTISSON: *Trestegsförbränning för avskiljning av koldioxid*, 2005, SE0500249 L

- [141]H. LEION; T. MATTISSON; A. LYNKFELT: *Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels*, In: *Energy Procedia* 1, 2009, Nr. 1, S. 447–453, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.060
- [142]T. MATTISSON; A. LYNKFELT; H. LEION: *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*, In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 2009, Nr. 1, S. 11–19, DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.06.002
- [143]A. LYNKFELT; B. KRONBERGER; J. ADANEZ; J. MORIN; P. HURST: *The grace project: Development of oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Design and operation of a 10 kW chemical-looping combustor*, In: *Greenhouse Gas Control Technologies I*, 2005, S. 115–123, DOI: 10.1016/B978-008044704-9/50013-6
- [144]R. NAQVI; J. WOLF; O. BOLLAND: *Part-load analysis of a chemical looping combustion (CLC) combined cycle with CO<sub>2</sub> capture*, In: *Energy* 32, 2007, Nr. 4, S. 360–370, DOI: 10.1016/j.energy.2006.07.011
- [145]T. PRÖLL: *Fundamentals of chemical looping combustion and introduction to CLC reactor design*, 2015, DOI: 10.1016/B978-0-85709-243-4.00010-0
- [146]C. W. SKARSTROM: *Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption*, 1960, US2944627
- [147]D. M. RUTHVEN; S. FAROOQ: *Air separation by pressure swing adsorption*, In: *Gas Separation & Purification* 4, 1990, Nr. 3, S. 141–148, DOI: 10.1016/0950-4214(90)80016-E
- [148]J. SMOLAREK; J. H. FASSBAUGH; M. K. ROGAN; H. R. SCHAUB: *Vacuum pressure swing adsorption system and method*, 2000, US6010555
- [149]S. C. KLUITERS; R. W. V. D. BRINK; W. G. HAJE: *Advanced oxygen production systems for power plants with integrated carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture*, 2010, DOI: 10.1533/9781845699574.3.320
- [150]T. AIDA; P. L. SILVESTON: *Cyclic separating reactors*, Ames (IA), Blackwell Publ., 2005, 386 S., ISBN: 140513156X
- [151]S. TAMHANKAR; D. ACHARYA; Y. ZENG; R. RAMPRASED; R. RAMACHANDRAN: *A novel oxygen supply method for oxy-fuel combustion*, In: *19th Annual International Pittsburgh Coal Conference* 1, 2002, 11.
- [152]D. ACHARYA; K. R. KRISHNAMURTHY; M. LEISON; S. MACADAM; V. K. SETHI; M. ANHEDEN; K. JORDAL; J. YAN: *Development of a high temperature oxygen generation process and its application to oxycombustion power plants with carbon dioxide capture* 1, 2005, 892–907.
- [153]H.-J. ARPE; K. WEISSERMEL: *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6., vollständig überarbeitete Aufl., Weinheim, Wiley-VCH, 2007, 493 S., ISBN: 9783527315406
- [154]K. KRISHNAMURTHY; T. F. BARTON: *Development of a Novel Oxygen Supply Process and its Integration with an Oxy-Fuel Coal-Fired Boiler*, 2006, 47 S., DOI: 10.2172/910140
- [155]J. D. FIGUEROA; T. FOUT; S. PLASYNSKI; H. MCILVRIED; R. D. SRIVASTAVA: *Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*, In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 2008, Nr. 1, S. 9–20, DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1
- [156]A. C. BOSE: *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, New York (NY), Springer New York, 2009, 318 S., ISBN: 9780387345246, DOI: 10.1007/978-0-387-34526-0
- [157]L. G. TEJUCA; J. L. G. FIERRO; J. M. TASCÓN: *Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides* 36, S. 237–328, DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60019-X
- [158]A. S. BHALLA; R. GUO; R. ROY: *The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology*, In: *Materials Research Innovations* 4, 2000, Nr. 1, S. 3–26, DOI: 10.1007/s100190000062
- [159]F. MÜLLER: *Thermochemische Stabilität und O-Diffusion von substituiertem SrMnO<sub>3</sub> als Membranwerkstoff für die O<sub>2</sub>-Separation*, Dissertation, Weimar, 2005, 113 S., ISBN: 3832247068
- [160]R. RIEDEL; I.-W. CHEN: *Ceramics science and technology*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, 612 S., ISBN: 9783527311552

- [161]J. MACKOWIAK: *Fluidodynamik von Füllkörpern und Packungen: Grundlagen der Kolonnenauslegung*, Springer, 2013, 351 S., ISBN: 3642624499
- [162]E. MACH: *Druckverluste und Belastungen von Füllkörpersäulen*, In: *VDI-Forschungsheft*, VDI Verlag Berlin, 1935, Nr. 375, S. 9–20
- [163]F. SCALA: *Fluidized bed technologies for near-zero emission combustion and gasification*, Philadelphia (PA), Woodhead Publ., 2013, 1058 S., ISBN: 9780857098801
- [164]M. HEIDENREICH; C. KAPS: *An experimental reactor for investigation of Oxygen Storage Behaviour*, In: *10th CMCEE 2012 – Dresden*, 2012, 15 S.
- [165]M. RAM; Y. TSUR: *Eliminating chemical effects from thermal expansion coefficient measurements*, In: *Journal of Electroceramics* 22, 2009, 1-3, S. 120–124, DOI: 10.1007/s10832-008-9419-0
- [166]O. VALENTIN; F. MILLOT; É. BLOND; N. RICHT; A. JULIAN; E. VÉRON; S. ORY: *Chemical expansion of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$* , In: *Solid State Ionics* 193, 2011, Nr. 1, S. 23–31, DOI: 10.1016/j.ssi.2011.04.006
- [167]S.-I. HASHIMOTO; Y. FUKUDA; M. KUHN; K. SATO; K. YASHIRO; J. MIZUSAKI: *Thermal and chemical lattice expansibility of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.2, 0.4, 0.6$  and  $0.8$ )*, In: *Solid State Ionics* 186, 2011, Nr. 1, S. 37–43, DOI: 10.1016/j.ssi.2011.01.014
- [168]A. ATKINSON: *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes*, In: *Solid State Ionics* 134, 2000, 1-2, S. 59–66, DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00714-1
- [169]S. B. ADLER: *Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics*, In: *Journal of the American Ceramic Society* 84, 2001, Nr. 9, S. 2117–2119, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00968.x
- [170]J. WEI; G. PEĆANAC; J. MALZBENDER: *Review of mechanical characterization methods for ceramics used in energy technologies*, In: *Ceramics International* 40, 2014, Nr. 10, S. 15371–15380, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.089
- [171]G. PEĆANAC; J. MALZBENDER; F. PAULY; M. L. FONTAINE; P. NIEHOFF; S. BAUMANN; T. BECK; L. SINGHEISER: *Mechanical characterization of ceramics by means of a 3D defect analysis*, In: *Ceramics International* 41, 2015, Nr. 2, S. 2411–2417, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.055
- [172]A. TROVARELLI; C. D. LEITENBURG; M. BOARO; G. DOLCETTI: *The utilization of ceria in industrial catalysis*, In: *Catalysis Today* 50, 1999, Nr. 2, S. 353–367, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00515-X
- [173]H. CHIANG; R. BLUMENTHAL; R. FOURNELLE: *A high temperature lattice parameter and dilatometer study of the defect structure of nonstoichiometric cerium dioxide*, In: *Solid State Ionics* 66, 1993, 1-2, S. 85–95, DOI: 10.1016/0167-2738(93)90031-W
- [174]G. ZHOU; J. HANSON; R. J. GORTE: *A thermodynamic investigation of the redox properties of ceria–titania mixed oxides*, In: *Applied Catalysis A: General* 335, 2008, Nr. 2, S. 153–158, DOI: 10.1016/j.apcata.2007.11.011
- [175]D. BEVAN; J. KORDIS: *Mixed oxides of the type  $\text{MO}_2$  (fluorite)- $\text{M}_2\text{O}_3$ —I: Oxygen dissociation pressures and phase relationships in the system  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{O}_3$  at high temperatures*, In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 26, 1964, Nr. 9, S. 1509–1523, DOI: 10.1016/0022-1902(64)80038-5
- [176]R. J. PANLENER; R. N. BLUMENTHAL; J. E. GARNIER: *A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide*, In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36, 1975, Nr. 11, S. 1213–1222, DOI: 10.1016/0022-3697(75)90192-4
- [177]G. PARRAVANO: *Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis*, In: *The Journal of Chemical Physics* 20, 1952, Nr. 2, S. 342, DOI: 10.1063/1.1700412
- [178]G. PARRAVANO: *Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite*, In: *Journal of the American Chemical Society* 75, 1953, Nr. 6, S. 1497–1498, DOI: 10.1021/ja01102a522
- [179]D. B. MEADOWCROFT: *Low-cost oxygen electrode material*, In: *Nature* 226, 1970, Nr. 5248, S. 847–848, DOI: 10.1038/226847a0
- [180]W. F. LIBBY: *Promising Catalyst for Auto Exhaust*, In: *Science* 171, 1971, Nr. 3970, S. 499–500, DOI: 10.1126/science.171.3970.499

- [181] L. A. PEDERSEN; W. F. LIBBY: *Unseparated rare Earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts*, In: *Science* 176, 1972, Nr. 4041, S. 1355–1356, DOI: 10.1126/science.176.4041.1355
- [182] K. KAMATA; T. NAKAJIMA; T. HAYASHI; T. NAKAMURA: *Nonstoichiometric behavior and phase stability of rare earth manganites at 1200°C: (1). LaMnO<sub>3</sub>*, In: *Materials Research Bulletin* 13, 1978, Nr. 1, S. 49–54, DOI: 10.1016/0025-5408(78)90026-0
- [183] N. YAMAZOE; Y. TERAOKA; T. SEIYAMA: *TPD and XPS study on thermal behavior of absorbed oxygen in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>*, In: *Chemistry Letters*, 1981, Nr. 12, S. 1767–1770, DOI: 10.1246/cl.1981.1767
- [184] S. B. PATIL; A. BANDYOPADHYAY; D. K. CHAKRABARTY; H. V. KEER: *Thermal characterisation of the non-stoichiometry and catalytic activity of BaLn<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Sm and Dy) compounds*, In: *Thermochimica Acta* 61, 1983, Nr. 3, S. 269–276, DOI: 10.1016/0040-6031(83)80281-0
- [185] C. LABERTY; J. PIELASZEK; P. ALPHONSE; A. ROUSSET: *Characterization of nonstoichiometric nickel manganite spinels NixMn<sub>3-x</sub>O<sub>3δ/4O4+δ</sub> by temperature programmed reduction*, In: *Solid State Ionics* 110, 1998, 3-4, S. 293–302, DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00132-5
- [186] E. R. STOBBE; B. A. D. BOER; J. W. GEUS: *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*, In: *Catalysis Today* 47, 1999, 1-4, S. 161–167, DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00296-X
- [187] S. MEIQING; W. XINQUAN; A. YUAN; W. DUAN; Z. MINWEI; W. JUN: *Dynamic Oxygen Storage Capacity Measurements on Ceria-Based Material*, In: *Journal of Rare Earths* 25, 2007, Nr. 1, S. 48–52, DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60043-X
- [188] M. ARNOLD; H. WANG; J. MARTYNCZUK; A. FELDHOFF: *In Situ Study of the Reaction Sequence in the Sol-Gel Synthesis of a (Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> Perovskite by X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy*, In: *J American Ceramic Society* 90, 2007, Nr. 11, S. 3651–3655, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01932.x
- [189] K. IKEUE; M. ETO; D. ZHANG; T. KAWANO; M. MACHIDA: *Large-capacity oxygen storage of Pd-loaded Pr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SO<sub>4</sub> applied to anaerobic catalytic CO oxidation*, In: *Journal of Catalysis* 248, 2007, Nr. 1, S. 46–52, DOI: 10.1016/j.jcat.2007.03.003
- [190] T. MOTOHASHI; T. UEDA; Y. MASUBUCHI; M. TAKIGUCHI; T. SETOYAMA; K. OSHIMA; S. KIKKAWA: *Remarkable Oxygen Intake/Release Capability of BaYMn<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>: Applications to Oxygen Storage Technologies*, In: *Chemistry of Materials* 22, 2010, Nr. 10, S. 3192–3196, DOI: 10.1021/cm100290b
- [191] E. M. GUNDLACH; P. K. GALLAGHER: *Thermogravimetric determination of the oxygen non-stoichiometry in Ni<sub>0.563</sub>Zn<sub>0.188</sub>Fe<sub>2.2504+y</sub> and Ni<sub>0.375</sub>Zn<sub>0.375</sub>Fe<sub>2.2504+y</sub>*, In: *Thermochimica Acta* 318, 1998, 1-2, S. 15–20, DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00324-4
- [192] J. TÖPFER; R. DIECKMANN: *Point defects and deviation from stoichiometry in (Znx-y/4 Mn1-x-3y/4 Fe2+y)1-δ/3O4*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2004, Nr. 3, S. 603–612, DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00246-2
- [193] E. TSIPIS; Y. PIVAK; J. WAERENBORGH; V. KOLOTYGIN; A. VISKUP; V. KHARTON: *Oxygen ionic conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>*, In: *Solid State Ionics* 178, 2007, 25-26, S. 1428–1436, DOI: 10.1016/j.ssi.2007.09.003
- [194] J. E. TASCA; C. E. QUINCOCES; A. LAVAT; A. M. ALVAREZ; M. G. GONZÁLEZ: *Preparation and characterization of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk catalysts*, In: *Ceramics International* 37, 2011, Nr. 3, S. 803–812, DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.10.023
- [195] S. STECURA; W. J. CAMPBELL: *Thermal expansion and phase inversion of rare-earth oxides*, Bureau of Mines. College Park Metallurgy Research Center, Md., BM-RI-5847, 1960, 53 S., DOI: 10.2172/4840970
- [196] M. NAUER; C. FTIKOS; B. C. STEELE: *An evaluation of Ce-Pr oxides and Ce-Pr-Nb oxides mixed conductors for cathodes of solid oxide fuel cells: Structure, thermal expansion and electrical conductivity*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 14, 1994, Nr. 6, S. 493–499, DOI: 10.1016/0955-2219(94)90118-X
- [197] I. RUIZ-DE-LARRAMENDI; N. ORTIZ-VITORIANO; B. ACEBEDO; D. JIMENEZ-DE-ABERASTURI; I. GIL-DE-MURO; A. ARANGO; E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN; J. I. RUIZ-DE-LARRAMENDI; T. ROJO: *Pr-doped ceria nanoparticles as intermediate temperature ionic conductors*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, Nr. 17, S. 10981–10990, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.177

- [198] M. VALLDOR; M. ANDERSSON: *The structure of the new compound YBaCo4O7 with a magnetic feature*, In: *Solid State Sciences* 4, 2002, Nr. 7, S. 923–931, DOI: 10.1016/S1293-2558(02)01342-0
- [199] M. VALLDOR: *Syntheses and structures of compounds with YBaCo4O7-type structure*, In: *Solid State Sciences* 6, 2004, Nr. 3, S. 251–266, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.01.004
- [200] M. KARPPINEN; H. YAMAUCHI; S. OTANI; T. FUJITA; T. MOTOHASHI; Y.-H. HUANG; M. VALKEAPÄÄ; H. FJELLVÅG: *Oxygen Nonstoichiometry in YBaCo4O7+ $\delta$ : Large Low-Temperature Oxygen Absorption/Desorption Capability*, In: *Chemistry of Materials* 18, 2006, Nr. 2, S. 490–494, DOI: 10.1021/cm0523081
- [201] S. RÄSÄNEN; H. YAMAUCHI; M. KARPPINEN: *Oxygen Absorption Capability of YBaCo4O7+ $\delta$* , In: *Chemistry Letters* 37, 2008, Nr. 6, S. 638–639, DOI: 10.1246/cl.2008.638
- [202] T. MOTOHASHI; S. KADOTA; H. FJELLVÅG; M. KARPPINEN; H. YAMAUCHI: *Uncommon oxygen intake/release capability of layered cobalt oxides, REBaCo4O7+ $\delta$ : Novel oxygen-storage materials*, In: *Materials Science and Engineering: B* 148, 2008, 1-3, S. 196–198, DOI: 10.1016/j.mseb.2007.09.052
- [203] T. KOMIYAMA; T. MOTOHASHI; Y. MASUBUCHI; S. KIKKAWA: *Synthesis, thermal stability, and oxygen intake/release characteristics of YBa(Co1-xAlx)4O7+ $\delta$* , In: *Materials Research Bulletin* 45, 2010, Nr. 10, S. 1527–1532, DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.06.031
- [204] S. RÄSÄNEN; T. MOTOHASHI; H. YAMAUCHI; M. KARPPINEN: *Stability and oxygen-storage characteristics of Al-substituted YBaCo4O7+ $\delta$* , In: *Journal of Solid State Chemistry* 183, 2010, Nr. 3, S. 692–695, DOI: 10.1016/j.jssc.2010.01.010
- [205] T. MOTOHASHI; T. UEDA; Y. MASUBUCHI; S. KIKKAWA: *Oxygen Intake/Release Mechanism of Double-Perovskite Type BaYMn2O5+ $\delta$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ )*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 2013, Nr. 24, S. 12560–12566, DOI: 10.1021/jp401965b
- [206] T. MOTOHASHI; T. TAKAHASHI; M. KIMURA; Y. MASUBUCHI; S. KIKKAWA; Y. KUBOTA; Y. KOBAYASHI; H. KAGEYAMA; M. TAKATA; S. KITAGAWA; R. MATSUDA: *Remarkable Oxygen Intake/Release of BaYMn2O5+ $\delta$  Viewed from High-Temperature Crystal Structure*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 2015, Nr. 5, S. 2356–2363, DOI: 10.1021/jp511648b
- [207] M. MACHIDA; K. KAWAMURA; K. ITO: *Novel oxygen storage mechanism based on redox of sulfur in lanthanum oxysulfate/oxysulfide*, In: *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2004, Nr. 6, S. 662–663, DOI: 10.1039/b315839j
- [208] M. MACHIDA; K. KAWAMURA; K. ITO; K. IKEUE: *Large-Capacity Oxygen Storage by Lanthanide Oxysulfate/Oxysulfide Systems*, In: *Chemistry of Materials* 17, 2005, Nr. 6, S. 1487–1492, DOI: 10.1021/cm0479640
- [209] S. KATO; R. FUJIMAKI; M. OGASAWARA; T. WAKABAYASHI; Y. NAKAHARA; S. NAKATA: *Oxygen storage capacity of CuMO2 (M=Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure*, In: *Applied Catalysis B: Environmental* 89, 2009, 1-2, S. 183–188, DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.11.033
- [210] S. KATO; H. SATO; M. OGASAWARA; T. WAKABAYASHI; Y. NAKAHARA; S. NAKATA: *Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO2 (Ln = La, Y) and their stability under oxidative/reductive atmosphere*, In: *Solid State Sciences* 14, 2012, Nr. 1, S. 177–181, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.11.021
- [211] F. GARCÍA-LABIANO; L. F. D. DIEGO; J. ADÁNEZ; A. ABAD; P. GAYÁN: *Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system*, In: *Chemical Engineering Science* 60, 2005, Nr. 3, S. 851–862, DOI: 10.1016/j.ces.2004.09.049
- [212] A. LEONTIOU; A. LADAVOS; T. BAKAS; T. VAIMAKIS; P. POMONIS: *Reverse uptake of oxygen from La1-xSrx(Fe3+/Fe4+)O3+ $\delta$  perovskite-type mixed oxides (x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90)*, In: *Applied Catalysis A: General* 241, 2003, 1-2, S. 143–154, DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00458-1
- [213] J. E. T. ELSHOF; M. H. LANKHORST: *Oxygen Exchange and Diffusion Coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by Electrical Conductivity Relaxation*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 144, 1997, Nr. 3, S. 1060, DOI: 10.1149/1.1837531
- [214] Z. YANG: *A semi-empirical equation for oxygen nonstoichiometry of perovskite-type ceramics*, In: *Solid State Ionics* 150, 2002, 3-4, S. 245–254, DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00524-6

- [215]Y. TERAOKA; H.-M. ZHANG; S. FURUKAWA; N. YAMAZOE: *Oxygen permeation through perovskite-type oxides*, In: *Chemistry Letters*, 1985, Nr. 11, S. 1743–1746, DOI: 10.1246/cl.1985.1743
- [216]T. SEIYAMA; N. YAMAZOE; K. EGUCHI: *Characterization and activity of some mixed metal oxide catalysts*, In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 24, 1985, Nr. 1, S. 19–27, DOI: 10.1021/i300017a005
- [217]S. GUNTUKA; S. BANERJEE; S. FAROOQ; M. P. SRINIVASAN: *A- and B-Site Substituted Lanthanum Cobaltite Perovskite as High Temperature Oxygen Sorbent. 1. Thermogravimetric Analysis of Equilibrium and Kinetics*, In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 2008, Nr. 1, S. 154–162, DOI: 10.1021/ie070859q
- [218]Z. YÁNG; A. S. HARVEY; A. INFORTUNA; L. J. GAUCKLER: *Phase relations in the Ba-Sr-Co-Fe-O system at 1273K in air*, In: *Journal of Applied Crystallography* 42, 2009, Nr. 2, S. 153–160, DOI: 10.1107/S0021889809002040
- [219]J. J. LANDER: *The Crystal Structures of NiO.3BaO, NiO.BaO, BaNiO3 and Intermediate Phases with Composition near Ba2Ni2O5; with a Note on NiO*, In: *Acta Crystallographica* 4, 1951, Nr. 2, S. 148–156, DOI: 10.1107/S0365110X51000441
- [220]B. E. GUSHEE; L. KATZ; R. WARD: *The Preparation of a Barium Cobalt Oxide and other Phases with Similar Structures 1,2*, In: *Journal of the American Chemical Society* 79, 1957, Nr. 21, S. 5601–5603, DOI: 10.1021/ja01578a004
- [221]J. B. MACCHESNEY; R. C. SHERWOOD; J. F. POTTER: *Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates*, In: *The Journal of Chemical Physics* 43, 1965, Nr. 6, S. 1907, DOI: 10.1063/1.1697052, 8.
- [222]J. B. MACCHESNEY; J. F. POTTER; R. C. SHERWOOD; H. J. WILLIAMS: *Oxygen Stoichiometry in the Barium Ferrates; Its Effect on Magnetization and Resistivity*, In: *The Journal of Chemical Physics* 43, 1965, Nr. 9, S. 3317, DOI: 10.1063/1.1726393, 7.
- [223]P. K. GALLAGHER; J. B. MACCHESNEY; Buchanan, D. N. E.: *Mössbauer Effect in the System BaFeO2.5–3.0*, In: *The Journal of Chemical Physics* 43, 1965, Nr. 2, S. 516, DOI: 10.1063/1.1696774, 6.
- [224]S. MORI: *Preparation of Various Phases of BaFeO3-x*, In: *Journal of the American Ceramic Society* 48, 1965, Nr. 3, S. 165, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb16058.x
- [225]S. MORI: *Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO3-x*, In: *Journal of the American Ceramic Society* 49, 1966, Nr. 11, S. 600–605, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13176.x
- [226]T. NEGAS; R. S. ROTH: *Synthesis of barium ferrates in oxygen*, In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* 73A, 1969, Nr. 4, S. 425, DOI: 10.6028/jres.073A.033
- [227]H. WATANABE; T. TAKEDA: *Crystallographic and Magnetic Studies of SrCoOx*, In: *Proceedings of the International Conference on Ferrites, Kyoto*, edited by Y. Hoshino et al., Baltimore: University Park Press. Kyoto, 1970, S. 588–590
- [228]E. LUCCHINI; S. MERIANI; D. MINICHELLI: *An X-ray study of two phases of BaFeO3-x*, In: *Acta Crystallographica Section B* 29, 1973, Nr. 6, S. 1217–1219, DOI: 10.1107/S0567740873004255
- [229]A. J. JACOBSON: *A powder neutron diffraction study of the structure of and oxygen vacancy distribution in 6H BaFeO2.79*, In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 32, 1976, Nr. 4, S. 1087–1090, DOI: 10.1107/S056774087600472X
- [230]H. TAGUCHI; Y. TAKEDA; F. KANAMARU; M. SHIMADA; M. KOIZUMI: *Barium Cobalt Trioxide*, In: *Acta Crystallographica Section B* 33, 1977, Nr. 4, S. 1298–1299, DOI: 10.1107/S0567740877005937
- [231]J.-C. GRENIER; S. GHODBANE; G. DEMAZEAU; M. POUCHARD; P. HAGENMULLER: *Le cobaltite de strontium Sr2Co2O5: Caracterisation et proprietes magnetiques*, In: *Materials Research Bulletin* 14, 1979, Nr. 6, S. 831–839, DOI: 10.1016/0025-5408(79)90145-4
- [232]A. J. JACOBSON; J. L. HUTCHISON: *An investigation of the structure of 12HBaCoO2.6 by electron microscopy and powder neutron diffraction*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 35, 1980, Nr. 3, S. 334–340, DOI: 10.1016/0022-4596(80)90530-7

- [233] N. YAMAZOE; S. FURUKAWA; Y. TERAOKA; T. SEIYAMA: *The effect of oxygen sorption on the crystal structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$* , In: *Chemistry Letters* 11, 1982, Nr. 12, S. 2019–2022, DOI: 10.1246/cl.1982.2019
- [234] J.-C. GRENIER; N. EA; M. POUCHARD; P. HAGENMULLER: *Structural transitions at high temperature in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$* , In: *Journal of Solid State Chemistry* 58, 1985, Nr. 2, S. 243–252, DOI: 10.1016/0022-4596(85)90241-5
- [235] Y. TAKEDA; K. KANNO; T. TAKADA; O. YAMAMOTO; M. TAKANO; N. NAKAYAMA; Y. BANDO: *Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system,  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3.0$ )*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 63, 1986, Nr. 2, S. 237–249, DOI: 10.1016/0022-4596(86)90174-X
- [236] Y. TAKEDA; R. KANNO; T. TAKADA; O. YAMAMOTO; M. TAKANO; Y. BANDO: *Phase relation and oxygen-nonstoichiometry of Perovskite-like Compound  $\text{SrCoO}_x$  ( $2.29 < x < 2.80$ )*, In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540, 1986, 9-10, S. 259–270, DOI: 10.1002/zaac.19865400929
- [237] H. KRUIDHOF; H. J. M. BOUWMEESTER; R. VDOORN; A. BURGGRAAF: *Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides*, In: *Solid State Ionics* 63-65, 1993, S. 816–822, DOI: 10.1016/0167-2738(93)90202-E
- [238] M. PARRAS; A. VARELA; H. SEEHOFER; J. M. GONZÁLEZ-CALBET: *HREM Study of the  $\text{BaCoO}_{3-y}$  System: Evidence for a New 5H Phase*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 120, 1995, Nr. 2, S. 327–331, DOI: 10.1006/jssc.1995.1416
- [239] V. VASHOOK; M. ZINKEVICH; H. ULLMANN; J. PAULSEN; N. TROFIMENKO; K. TESKE: *Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxide  $\text{SrCoO}_x$* , In: *Solid State Ionics* 99, 1997, 1-2, S. 23–32, DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00192-6
- [240] A. VARELA; M. PARRAS; K. BOULAHYA; J. M. GONZÁLEZ-CALBET: *Ordering of Anionic Vacancies in the  $\text{BaCoO}_{2.94}$  Hexagonal Related Perovskite*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 128, 1997, Nr. 1, S. 130–136, DOI: 10.1006/jssc.1996.7186
- [241] K. MORI; T. KAMIYAMA; H. KOBAYASHI; S. TORII; F. IZUMI; H. ASANO: *Crystal structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$* , In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60, 1999, 8-9, S. 1443–1446, DOI: 10.1016/S0022-3697(99)00158-4
- [242] K. YAMAURA; H. W. ZANDBERGEN; K. ABE; R. J. CAVA: *Synthesis and Properties of the Structurally One-Dimensional Cobalt Oxide  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 146, 1999, Nr. 1, S. 96–102, DOI: 10.1006/jssc.1999.8313
- [243] B. J. MITCHELL; R. C. ROGAN; J. W. RICHARDSON JR.; B. MA; U. BALACHANDRAN: *Stability of the cubic perovskite  $\text{SrFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$* , In: *Solid State Ionics* 146, 2002, 3-4, S. 313–321, DOI: 10.1016/S0167-2738(01)01011-6
- [244] S. SCHOTT; Z. JIA; A. K. SCHAPER; V. THANGADURAI; W. WEPPNER; P. SCHMID-BEURMANN: *Superlattice ordering in  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ : Electron microscopy and diffraction study*, In: *physica status solidi (a)* 202, 2005, Nr. 12, S. 2330–2335, DOI: 10.1002/pssa.200521012
- [245] K. IWASAKI; T. ITO; T. MATSUI; T. NAGASAKI; S. OHTA; K. KOUmoto: *Synthesis of an oxygen nonstoichiometric  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  phase*, In: *Materials Research Bulletin* 41, 2006, Nr. 4, S. 732–739, DOI: 10.1016/j.materresbull.2005.10.012, 8.
- [246] T. NAGAI; W. ITO; T. SAKON: *Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -based mixed conductors*, In: *Solid State Ionics* 177, 2007, 39-40, S. 3433–3444, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.10.022, 12.
- [247] S. SVARCOVA: *Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$* , In: *Solid State Ionics* 178, 2008, 35-36, S. 1787–1791, DOI: 10.1016/j.ssi.2007.11.031
- [248] J. OVENSTONE; J.-I. JUNG; J. S. WHITE; D. D. EDWARDS; S. T. MISTURE: *Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 181, 2008, Nr. 3, S. 576–586, DOI: 10.1016/j.jssc.2008.01.010
- [249] R. KRIEGL: *Zur Strukturchemie und elektrischen Leitfähigkeit von Erdalkali-Manganoxid-Verbindungen*, Dissertation, Jena, 1992, 108 S.



- [250] R. KRIEGL; H. BORRMANN; A. SIMON; A. FELTZ: *Untersuchungen zur Anionendefektverteilung in Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-y: Investigation on the Distribution of Anion Vacancies in Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-y*, In: *Zeitschrift für Naturforschung B* 48, 1993, Nr. 1, DOI: 10.1515/znb-1993-0106
- [251] R. KRIEGL; J. TÖPFER; N. PREÜß; S. GRIMM; J. BÖER: *Flame pyrolysis: A preparation route for ultrafine powders of metastable  $\beta$ -SrMnO<sub>3</sub> and NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, In: *Journal of Materials Science Letters* 13, 1994, Nr. 15, S. 1111–1113, DOI: 10.1007/BF00633530
- [252] T. NEGAS; R. S. ROTH: *The system SrMnO<sub>3</sub>-x*, In: *Journal of Solid State Chemistry* 1, 1970, 3–4, S. 409–418, DOI: 10.1016/0022-4596(70)90123-4
- [253] R. KRIEGL; N. PREÜß: *Dilatometric determination of phase transition temperatures and oxidation temperatures on the compounds SrMnO<sub>3</sub>-y and Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>-y'*, In: *Thermochimica Acta* 285, 1996, Nr. 1, S. 91–98, DOI: 10.1016/0040-6031(96)02870-5
- [254] J. TÖPFER; U. PIPPARDT; I. VOIGT; R. KRIEGL: *Structure, nonstoichiometry and magnetic properties of the perovskites Sr<sub>1-x</sub>CaxMnO<sub>3</sub>- $\delta$* , In: *Solid State Sciences* 6, 2004, Nr. 7, S. 647–654, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.023
- [255] R. KRIEGL; F. MÜLLER; W. REUNER; E. SOMMER: *Verfahren zur reversiblen Sauerstoff-Speicherung*, 2013, DE102005034071B4
- [256] E. GIRDAUSKAITE: *Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zum Sauerstoffaustausch in perowskitischen Mischoxiden auf Basis von Ferriten und Cobaltiten*, Dissertation, Dresden, 2007, 134 S.
- [257] E. GIRDAUSKAITE; V. V. VASHOOK; H. ULLMANN; L. VASYLECHKO; U. GUTH: *Correlation between thermodynamic and thermomechanical quantities of selected perovskite-type oxides*, In: *Journal of Alloys and Compounds* 477, 2009, 1–2, S. 468–472, DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.10.121
- [258] Y. TERAOKA; H. SHIMOKAWA; H. KUSABA; K. SASAKI: *Fe/Mn-based perovskite-type oxides with excellent oxygen permeability and reduction tolerance*, Boston (MA), 2005, 77–83, ISBN: 02729172
- [259] Y. TERAOKA; H. SHIMOKAWA; C. KANG; H. KUSABA; K. SASAKI: *Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials*, In: *Solid State Ionics* 177, 2006, 26–32, S. 2245–2248, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.05.037
- [260] A. MAI; V. A. HAANAPPEL; S. UHLENBRUCK; F. TIETZ; D. STÖVER: *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells*, In: *Solid State Ionics* 176, 2005, 15–16, S. 1341–1350, DOI: 10.1016/j.ssi.2005.03.009
- [261] B. X. HUANG; R. W. STEINBRECH; S. BAUMANN; J. MALZBENDER: *Creep behavior and its correlation with defect chemistry of La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$* , In: *Acta Materialia* 60, 2012, 6–7, S. 2479–2484, DOI: 10.1016/j.actamat.2011.12.025
- [262] W. ARAKI; T. YAMAGUCHI; Y. ARAI; J. MALZBENDER: *Strontium surface segregation in La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  annealed under compression*, In: *Solid State Ionics* 268, 2014, S. 1–6, DOI: 10.1016/j.ssi.2014.09.019
- [263] W. ARAKI; M. MIYASHITA; Y. ARAI: *Strontium surface segregation in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  subjected to mechanical stress*, In: *Solid State Ionics* 290, 2016, S. 18–23, DOI: 10.1016/j.ssi.2016.04.003
- [264] L. WANG: *Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  SOFC cathode materials : bulk properties, kinetics and mechanism of oxygen reduction: Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  SOFC-Kathodenmaterialien : Volumeneigenschaften, Kinetik und Mechanismus der Sauerstoffreduktion*, Dissertation, Stuttgart, 2009, 103 S.
- [265] Z. SHAO; S. M. HAILE: *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, In: *Nature* 431, 2004, Nr. 7005, S. 170–173, DOI: 10.1038/nature02863
- [266] H. W. WANG; W. YANG; C. TABLET; J. CARO: *Oxygen Diffusion through Perovskite Membranes*, In: *Diffusion Fundamentals* 1, 2005, Nr. 1, S. 1–17, 17.
- [267] H. WANG; W. YANG; C. TABLET; J. CARO: *Oxygen Diffusion in Oxide Crystals - Tracing New Routes to Identify the Rate Limiting Step of Oxygen Permeation through Perovskite Membranes*, In: *Diffusion Fundamentals* 2, 2005, Nr. 46, S. 1–15, 15.

- [268] E. BUCHER; A. EGGER; P. RIED; W. SITTE; P. HOLTAPPELS: *Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>*, In: *Solid State Ionics* 179, 2008, 21-26, S. 1032–1035, DOI: 10.1016/j.ssi.2008.01.089
- [269] Z. SHAO; W. YANG; Y. CONG; H. DONG; J. TONG; G. XIONG: *Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane*, In: *Journal of Membrane Science* 172, 2000, 1-2, S. 177–188, DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00337-9
- [270] H. WANG; Y. CONG; W. YANG: *Oxygen permeation study in a tubular Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen permeable membrane*, In: *Journal of Membrane Science* 210, 2002, Nr. 2, S. 259–271, DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00361-7
- [271] S. LIU; G. R. GAVALAS: *Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 246, 2005, Nr. 1, S. 103–108, DOI: 10.1016/j.memsci.2004.09.028
- [272] H. DING; B. LIN; X. LIU; G. MENG: *High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite cathode*, In: *Electrochemistry Communications* 10, 2008, Nr. 9, S. 1388–1391, DOI: 10.1016/j.elecom.2008.07.016
- [273] A. HEEL; P. HOLTAPPELS; T. GRAULE: *On the synthesis and performance of flame-made nanoscale La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> and its influence on the application as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode*, In: *Journal of Power Sources* 195, 2010, Nr. 19, S. 6709–6718, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.04.006
- [274] T. YU; X. MAO; G. MA: *Performance of cobalt-free perovskite La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> cathode materials for proton-conducting IT-SOFC*, In: *Journal of Alloys and Compounds* 608, 2014, S. 30–34, DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.071
- [275] N. A. BAHARUDDIN; A. MUCHTAR; M. R. SOMALU: *Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells*, In: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.097
- [276] A. YAN; V. MARAGOU; A. ARICO; M. CHENG; P. TSIKAKAS: *Investigation of a Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> based cathode SOFC*, In: *Applied Catalysis B: Environmental* 76, 2007, 3-4, S. 320–327, DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.06.010
- [277] M. HEIDENREICH: *Charakterisierung der reaktiven Sauerstoffspeicherung von ausgewählten keramischen Materialien mit Perowskit-Struktur durch Thermogravimetrie (TG)*, Diplomarbeit, Weimar, 2009, 101 S.
- [278] M. SCHULZ; R. KRIEGLER; A. KÄMPFER: *Assessment of CO<sub>2</sub> stability and oxygen flux of oxygen permeable membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 378, 2011, 1-2, S. 10–17, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.02.037
- [279] J. YI; M. SCHROEDER: *High temperature degradation of Ba<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes in atmospheres containing concentrated carbon dioxide*, In: *Journal of Membrane Science* 378, 2011, 1-2, S. 163–170, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.04.044
- [280] S. A. MÖBIUS: *Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse*, Dissertation, Aachen, 2010, 208 S.
- [281] M. KHAZAEI; A. MALEKZADEH; F. AMINI; Y. MORTAZAVI; A. KHODADADI: *Effect of citric acid concentration as emulsifier on perovskite phase formation of nano-sized SrMnO<sub>3</sub> and SrCoO<sub>3</sub> samples*, In: *Crystal Research and Technology* 45, 2010, Nr. 10, S. 1064–1068, DOI: 10.1002/crat.201000258
- [282] X. TAN; N. LIU; B. MENG; J. SUNARSO; K. ZHANG; S. LIU: *Oxygen permeation behavior of La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> hollow fibre membranes with highly concentrated CO<sub>2</sub> exposure*, In: *Journal of Membrane Science* 389, 2012, S. 216–222, DOI: 10.1016/j.memsci.2011.10.032
- [283] M. HEIDENREICH; C. KAPS: *Flue gas resistance of LSCFx8 (x = 5, 3, 1): 13th conference of the european ceramic society - 406*, 2013
- [284] J. M. SERRA; J. GARCIA-FAYOS; S. BAUMANN; F. SCHULZE-KÜPPERS; W. A. MEULENBERG: *Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all-La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 447, 2013, S. 297–305, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.030
- [285] Y. HE; X. ZHU; Q. LI; W. YANG: *Perovskite oxide absorbents for oxygen separation*, In: *AIChE Journal* 55, 2009, Nr. 12, S. 3125–3133, DOI: 10.1002/aic.11931

- [286]C. KAPS; M. HEIDENREICH: *Oxygen Storing Behaviour of the Perovskite Ceramic (Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)O<sub>3-δ</sub>*, In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 18, 2011, Nr. 7, S. 1–4, DOI: 10.1088/1757-899X/18/7/072013
- [287]R. MERKLE; J. MAIER; H. J. M. BOUWMEESTER: *A linear free energy relationship for gas-solid interactions: correlation between surface rate constant and diffusion coefficient of oxygen tracer exchange for electron-rich perovskites*, In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 43, 2004, Nr. 38, S. 5069–5073, DOI: 10.1002/anie.200460081
- [288]P. M. PECHINI: *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, 1967, US3330697
- [289]M. M. VIJATOVIC; J. D. BOBIC; B. D. STOJANOVIC: *History and challenges of barium titanate: Part I*, In: *Science of Sintering* 40, 2008, Nr. 2, S. 155–165, DOI: 10.2298/SOS0802155V
- [290]F. SCHULZE-KÜPPERS; S. BAUMANN; F. TIETZ; H. J. M. BOUWMEESTER; W. A. MEULENBERG: *Towards the fabrication of La<sub>0.98-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite-type oxygen transport membranes*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, Nr. 15, S. 3741–3748, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.012
- [291]T. SASAMOTO; J. MIZUSAKI; M. YOSHIMURA; W. R. CANNON; H. K. BOWEN: *Phase Relationships and Electrical Conductivity of the Perovskite-type Solid Solutions in the System SrZrO<sub>3</sub>-LaFeO<sub>3</sub>-SrFeO<sub>3-δ</sub> in Air*, In: *Journal of the Ceramic Association, Japan* 90, 1982, Nr. 1037, S. 32–38, DOI: 10.2109/jcersj1950.90.32
- [292]R. KRIEGL; R. KIRCHSEISEN; J. TÖPFER: *Oxygen stoichiometry and expansion behavior of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>*, In: *Solid State Ionics* 181, 2010, 1–2, S. 64–70, DOI: 10.1016/j.ssi.2009.11.012
- [293]C. J. NORMAN: *Synthesis and Characterisation of Barium Strontium Cobalt Iron Oxide Mixed Ionic and Electronic Conductors*, Dissertation, Manchester, 2013, 240 S.
- [294]E. KRAUSE; I. BERGER; J. NEHLERT; J. WIEGMANN: *Technologie der Keramik - Band 1 - Verfahren, Rohstoffe, Erzeugnisse*, 2., bearb. Aufl., Berlin, Verl. für Bauwesen, 1985, 278 S.
- [295]W. KLEBER; H.-J. BAUTSCH; J. BOHM; I. KLEBER: *Einführung in die Kristallographie*, 15. strak bearbeitete. Aufl., Berlin, VEB Verlag Technik Berlin, 1983, 384 S., ISBN: 3486590758
- [296]D. A. SKOOG; J. J. LEARY: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen ; mit 86 Tabellen*, Berlin, Springer, 1996, 898 S., ISBN: 3540604502
- [297]L. SPIESS: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 1. Aufl, Wiesbaden, Teubner, 2005, 523 S., ISBN: 3519005220
- [298]H. M. RIETVELD: *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, In: *Acta Crystallographica* 22, 1967, Nr. 1, S. 151–152, DOI: 10.1107/S0365110X67000234
- [299]H. M. RIETVELD: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, In: *Journal of Applied Crystallography* 2, 1969, Nr. 2, S. 65–71, DOI: 10.1107/S0021889869006558
- [300]R. J. HILL; H. D. FLACK: *The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis*, In: *Journal of Applied Crystallography* 20, 1987, Nr. 5, S. 356–361, DOI: 10.1107/S0021889887086485
- [301]R. A. YOUNG: *The Rietveld method*, Oxford (NY), International Union of Crystallography; Oxford University Press, 1993, 298 S., ISBN: 9780198559122
- [302]D. C. HARRIS: *Quantitative chemical analysis*, 7th ed., New York (NY), W.H. Freeman and Co, 2007, 828 S., ISBN: 0716770415
- [303]G. SCHULZE; J. SIMON: *Massanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 17. Aufl, Berlin, De Gruyter, 2009, 352 S., ISBN: 9783110194470
- [304]S. BRUNAUER; P. H. EMMETT; E. TELLER: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, In: *Journal of the American Chemical Society* 60, 1938, Nr. 2, S. 309–319, DOI: 10.1021/ja01269a023
- [305]F. A. KRÖGER; H. J. VINK: *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60135-6

- [306] B. X. HUANG; J. MALZBENDER; R. W. STEINBRECH; L. SINGHEISER: *Mechanical properties of  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  membranes*, In: *Solid State Ionics* 180, 2009, 2-3, S. 241–245, DOI: 10.1016/j.ssi.2008.11.005
- [307] L. TAI: *Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$* , In: *Solid State Ionics* 76, 1995, 3-4, S. 273–283, DOI: 10.1016/0167-2738(94)00245-N
- [308] J.-I. JUNG; D. D. EDWARDS: *Kinetic demixing/decomposition of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2$  and  $0.8$ )*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2012, Nr. 14, S. 3733–3743, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.038
- [309] M. BRISOTTO; F. CERNUSCHI; F. DRAGO; C. LENARDI; P. ROSA; C. MENEGHINI; M. MERLINI; C. RINALDI: *High temperature stability of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  oxygen separation perovskite membranes*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 36, 2016, Nr. 7, S. 1679–1690, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.029
- [310] D. N. MUELLER; R. A. DE SOUZA; T. E. WEIRICH; D. ROEHRENS; J. MAYER; M. MARTIN: *A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0.1$  and  $0.5$ )*, In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 12, 2010, Nr. 35, S. 10320–10328, DOI: 10.1039/c0cp00004c
- [311] B. WANG; B. ZYDORCZAK; D. POULIDI; I. S. METCALFE; K. LI: *A further investigation of the kinetic demixing/decomposition of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen separation membranes*, In: *Journal of Membrane Science* 369, 2011, 1-2, S. 526–535, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.12.040
- [312] M. ARNOLD; T. M. GESING; J. MARTYNCZUK; A. FELDHOFF: *Correlation of the Formation and the Decomposition Process of the BSCF Perovskite at Intermediate Temperatures*, In: *Chemistry of Materials* 20, 2008, Nr. 18, S. 5851–5858, DOI: 10.1021/cm801463h
- [313] J. F. VENTE; S. MCINTOSH; W. G. HAJJE; H. J. M. BOUWMEESTER: *Properties and performance of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  materials for oxygen transport membranes*, In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 10, 2006, Nr. 8, S. 581–588, DOI: 10.1007/s10008-006-0130-2
- [314] P. ZENG; Z. CHEN; W. ZHOU; H. GU; Z. SHAO; S. LIU: *Re-evaluation of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as oxygen semi-permeable membrane*, In: *Journal of Membrane Science* 291, 2007, 1-2, S. 148–156, DOI: 10.1016/j.memsci.2007.01.003
- [315] Z. CHEN; R. RAN; W. ZHOU; Z. SHAO; S. LIU: *Assessment of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.0-1.0$ ) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane*, In: *Electrochimica Acta* 52, 2007, Nr. 25, S. 7343–7351, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.06.010
- [316] J.-I. JUNG; S. T. MISTURE; D. D. EDWARDS: *The electronic conductivity of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0 - 1.0$ ) under different oxygen partial pressures*, In: *Journal of Electroceramics* 24, 2010, Nr. 4, S. 261–269, DOI: 10.1007/s10832-009-9567-x
- [317] J. MIZUSAKI: *Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$* , In: *Solid State Ionics* 49, 1991, S. 111–118, DOI: 10.1016/0167-2738(91)90076-N
- [318] A. C. TOMKIEWICZ; M. A. TAMIMI; A. HUQ; S. MCINTOSH: *Evidence for the low oxygen stoichiometry of cubic  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  from in-situ neutron diffraction*, In: *Solid State Ionics* 253, 2013, S. 27–31, DOI: 10.1016/j.ssi.2013.08.026
- [319] A. F. HOLLEMAN; E. WIBERG; N. WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearbeitete und verb. Aufl., Berlin, New York (NY), De Gruyter, 2007, 2149 S., ISBN: 978-3-11-017770-1
- [320] K. R. THAMPI; M. S. RAO; W. SCHWARZ; M. GRÄTZEL; J. KIWI: *Preparation of  $\text{SrTiO}_3$  by sol-gel techniques for the photoinduced production of  $\text{H}_2$  and surface peroxides from water*, In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 84, 1988, Nr. 5, S. 1703, DOI: 10.1039/F19888401703
- [321] S. C. MIDDLEBURGH; I. KARATCHEVTSEVA; B. J. KENNEDY; P. A. BURR; Z. ZHANG; E. REYNOLDS; R. W. GRIMES; G. R. LUMPKIN: *Peroxide defect formation in zirconate perovskites*, In: *J. Mater. Chem. A* 2, 2014, Nr. 38, S. 15883–15888, DOI: 10.1039/c4ta02558j

- [322] C. YUNPHUTTHA; S. PORNTHEERAPHAT; A. WONGCHAIWAT; S. TANGBUNSUK; D. W. M. MARR; P. VIRAVATHANA: *Characterization of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite catalysts for hydrogen peroxide reduction*, In: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, DOI: 10.1039/C6CP02338J
- [323] M. M. KUKLIJA; Y. A. MASTRIKOV; B. JANSANG; E. A. KOTOMIN: *The Intrinsic Defects, Disorder, and Structural Stability of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> Perovskite Solid Solutions*, In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 2012, Nr. 35, S. 18605–18611, DOI: 10.1021/jp304055s
- [324] M. M. KUKLIJA; Y. MASTRIKOV; B. JANSANG; E. A. KOTOMIN: *First principles calculations of (Ba,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> structural stability*, In: *Solid State Ionics* 230, 2013, S. 21–26, DOI: 10.1016/j.ssi.2012.08.022
- [325] R. MERKLE; Y. A. MASTRIKOV; E. A. KOTOMIN; M. M. KUKLIJA; J. MAIER: *First Principles Calculations of Oxygen Vacancy Formation and Migration in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> Perovskites*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 159, 2012, Nr. 2, B219, DOI: 10.1149/2.077202jes
- [326] Y. A. MASTRIKOV; R. MERKLE; E. A. KOTOMIN; M. M. KUKLIJA; J. MAIER: *Formation and migration of oxygen vacancies in La(1-x)Sr(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-δ) perovskites: insight from ab initio calculations and comparison with Ba(1-x)Sr(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-δ)*, In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15, 2013, Nr. 3, S. 911–918, DOI: 10.1039/c2cp43557h
- [327] D. N. MUELLER; R. A. DE SOUZA; H.-I. YOO; M. MARTIN: *Phase Stability and Oxygen Nonstoichiometry of Highly Oxygen-Deficient Perovskite-Type Oxides: A Case Study of (Ba,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub>*, In: *Chemistry of Materials* 24, 2012, Nr. 2, S. 269–274, DOI: 10.1021/cm2033004
- [328] S. ENGELS: *Transporteigenschaften gemischtleitender Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffabtrennung*, Dissertation, Aachen, 2012, 119 S.
- [329] F. KLEINER: *Charakterisierung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit von Kompositmaterialien auf die thermochemische Wärmespeicherung*, Diplomarbeit, Weimar, 2014, 80 S.
- [330] S. ARAMAKI; R. ROY: *Revised Phase Diagram for the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, In: *Journal of the American Ceramic Society* 45, 1962, Nr. 5, S. 229–242, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x
- [331] D. CHEN; Z. SHAO: *Surface exchange and bulk diffusion properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> mixed conductor*, In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, Nr. 11, S. 6948–6956, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.087
- [332] Analytik Jena AG: *Produktdatenblatt multiEA@5000*, 2008, 15 S.
- [333] M. SCHLEICHER: *Regelungstechnik für den Praktiker*, Fulda, JUMO, 2006, 118 S., ISBN: 9783935742009
- [334] B. CHEN: *System parameter identification: Information criteria and algorithms*, 1st ed., London (UK), Waltham (MA), Elsevier, 2013, 249 S., ISBN: 978-0-12-404574-3
- [335] J. LUNZE: *Regelungstechnik 1*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2008, ISBN: 9783540689072, DOI: 10.1007/978-3-540-68909-6
- [336] J. LUNZE: *Regelungstechnik 2*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2008, ISBN: 9783540784623, DOI: 10.1007/978-3-540-78463-0
- [337] H. UNBEHAUEN; F. LEY: *Das Ingenieurwissen: Regelungs- und Steuerungstechnik*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2014, ISBN: 978-3-662-44025-4, DOI: 10.1007/978-3-662-44026-1
- [338] D. VOIGT: *Charakterisierung und Vorbetrachtungen zur Simulation am System Sauerstoffregenerator mit BSCF5582*, Masterarbeit, Weimar, 2015, 64 S.
- [339] A. J. BARD; R. PARSONS; J. JORDAN: *Standard potentials in aqueous solution*, 1st ed, New York (NY), M. Dekker, 1985, 834 S., ISBN: 0824772911
- [340] K. RAUSCHER; R. FRIEBE: *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, 11. Aufl., Thun, Deutsch, 2000, 320 S., ISBN: 3817116217
- [341] F. W. KÜSTER; A. THIEL; A. RULAND: *Rechentafeln für die chemische Analytik*, 106. Aufl., Berlin, New York (NY), De Gruyter, 2008, 397 S., ISBN: 9783110202489

- [342]R. G. BARKER; K. WARD; D. A. JOHNSON; A. G. SHARPE: *Reactions of Cobalt(III) Compounds and the Magnitude of the Cobalt(III)/Cobalt(II) Standard Potential in Aqueous Solution. Notes.*, In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1964, S. 3490–3492, DOI: 10.1039/jr9640003475
- [343]J. W. STEVENSON: *Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr, Ba, Ca}$ )*, In: *J. Electrochem. Soc.* 143, 1996, Nr. 9, S. 2722, DOI: 10.1149/1.1837098
- [344]S. MCINTOSH; J. F. VENTE; W. G. HAJE; D. H. A. BLANK; H. J. M. BOUWMEESTER: *Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$* , In: *Solid State Ionics* 177, 2006, 19–25, S. 1737–1742, DOI: 10.1016/j.ssi.2006.03.041
- [345]S. ZELJKOVIC; T. IVAS; S. VAUCHER; D. JELIC; L. GAUCKLER: *The changes of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxide on heating in oxygen and carbon dioxide atmospheres*, In: *Journal of the Serbian Chemical Society* 79, 2014, Nr. 9, S. 1141–1154, DOI: 10.2298/JSC131024018Z
- [346]A. A. YAREMCHENKO; S. M. MIKHALEV; E. S. KRAVCHENKO; J. R. FRADE: *Thermochemical expansion of mixed-conducting  $(\text{Ba,Sr})\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ceramics*, In: *Journal of the European Ceramic Society* 34, 2014, Nr. 3, S. 703–715, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.012
- [347]E. GIRDAUSKAITE; H. ULLMANN; V. VASHOOK; U. GUTH; G. CARAMAN; E. BUCHER; W. SITTE: *Oxygen transport properties of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  and  $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  obtained from permeation and conductivity relaxation experiments*, In: *Solid State Ionics* 179, 2008, 11–12, S. 385–392, DOI: 10.1016/j.ssi.2008.02.042
- [348]H. ULLMANN; N. TROFIMENKO; F. TIETZ; D. STÖVER; A. AHMAD-KHANLOU: *Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes*, In: *Solid State Ionics* 138, 2000, 1–2, S. 79–90, DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00770-0
- [349]L. RØRMARK; A. B. MØRCH; K. WIIK; S. STØLEN; T. GRANDE: *Enthalpies of Oxidation of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnO}_{4-\delta}$  and  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  - Deduced Redox Properties*, In: *Chem. Mater.* 13, 2001, Nr. 11, S. 4005–4013, DOI: 10.1021/cm011050l
- [350]H. SALMANG; H. SCHOLZE; R. TELLE: *Keramik, 7.*, völlig neubearbeitete und erw. Aufl., Berlin, New York (NY), Springer, 2007, 1148 S., ISBN: 9783540632733
- [351]H. BERNIS: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe: Gefüge, Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendung*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1998, Berlin, Heidelberg, Springer, 1998/2013, 322 S., ISBN: 9783642515064, DOI: 10.1007/978-3-642-51505-7
- [352]W. REICHEL: *Zur Berechnung des Druckverlustes einphasig durchströmter Kugel- und Zylinderschüttungen*, In: *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 44, 1972, Nr. 18, S. 1068–1071, DOI: 10.1002/cite.330441806
- [353]R. MÜLLER: *Die Annäherung der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten von Gasen durch einen Potenzansatz*, In: *Chemie Ingenieur Technik* 40, 1968, Nr. 7, S. 344–349, DOI: 10.1002/cite.330400707